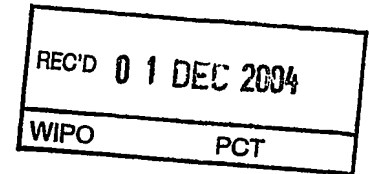


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

18. 11. 2004

EP04/13137

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**Aktenzeichen:** 103 54 259.0

**Anmeldetag:** 20. November 2003

**Anmelder/Inhaber:** Wacker-Chemie GmbH,  
81737 München/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Carbonylreste-  
aufweisenden Organosiliciumverbindungen

**IPC:** C 07 F, C 09 K, C 25 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. August 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Kahle

**BEST AVAILABLE COPY**

## Verfahren zur Herstellung von Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
5 Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen und deren  
Verwendung.

Aldehyde und Ketone finden in der Organischen Chemie vielfach  
Verwendung und sind wichtige Vorstufen bei der Synthese von  
10 z.B. Heterocyclen, Duft- und Farbstoffen. In der  
Siliciumorganischen Chemie dagegen spielen Aldehyd- und  
Ketonfunktionen trotz ihres überaus interessanten  
Reaktionsprofils nur eine untergeordnete Rolle. Ursache hierfür  
ist das Fehlen eines geeigneten Syntheseweges, welcher die  
15 Herstellung von Carbonylreste-aufweisenden  
Organosiliciumverbindungen auf einfache und rasche Weise und  
mit hohen Ausbeuten erlaubt.

Bislang sind nur drei Verfahren zur Darstellung von Aldehyd-  
20 und Ketonfunktionellen Siloxanen bekannt:

FR 1.531.637 A beschreibt die Platin-katalysierte Addition von  
Olefinen mit verkappter Aldehyd- oder Ketonfunktion, wie z. B.  
1-Trimethylsiloxy-1,3-butadien, 2-Trimethylsiloxy-4-methyl-1,3-  
25 butadien oder 4-Trimethylsiloxy-2-methyl-1,3-butadien, an  
hydridofunktionelle Organosiliciumverbindungen und  
anschließenden Hydrolyseschritt zur Freisetzung der  
Carbonylfunktion. Demgegenüber wird in FR 1.224.081 A und US  
2,803,637 A die Hydrosilylierung aliphatisch ungesättigter  
30 Aldehydacetale mit anschließender, saurer Acetalspaltung  
beansprucht. Hierfür geeignete Edukte sind beispielsweise  
Acroleindimethylacetal, Acroleindiethylacetal,  
Methacroleindiacetat, Undecenyl-diethylacetal,  
Octadecenyl-diethylacetal, Ketendiethylacetal, 3-Cyclohexene-1-  
35 carboxaldehyd-diethylacetal, 5-Norbornen-2-carboxyaldehyd-

diethylacetal oder Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-carboxaldehyd-diethylacetal. Den Prozessen ist gemeinsam, dass die gewünschten Produkte über mehrere Stufen nur in mäßiger Ausbeute zugänglich sind, wobei sich insbesondere der Hydrolyseschritt aufgrund des heterogenen Systems langwierig und meist äußerst problematisch gestaltet. Darüber hinaus ist die Anzahl der großtechnisch auf diesem Wege zugänglichen Aldehyd- oder Ketonsubstituenten durch die begrenzte kommerzielle Verfügbarkeit geeigneter Acetale stark eingeschränkt.

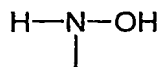
Polyorganosiloxane mit 1-Formyl-ethyl- bzw. 2-Formyl-ethyl-Gruppen sind nach EP 392 948 A1, EP 402 274 A1 und US 5,021,601 A durch Hydroformylierung der entsprechenden vinylfunktionellen Organosiliciumverbindungen zugänglich. Die in DE 36 32 869 A1 als Intermediate verwendeten Polysiloxane, welche mit Formylgruppen substituierte Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decadien-derivat-Gruppen enthalten, werden nach dem prinzipiell gleichen Verfahren erhalten. Nachteil des Hydroformylierungs-Prozesses ist, dass die Konvertierung der Olefingruppen erst bei hohem Druck und hoher Temperatur gelingt, und zudem eine quantitative Umsatzung nur sehr aufwendig zu realisieren ist. Üblicherweise werden derartige Synthesen daher im Autoklaven bei einem Überdruck von 20 bis 200 bar und einer Temperatur von 100-150°C durchgeführt, was spezielle Apparaturen und Kenntnisse im Umgang mit den gasförmigen Reaktanden CO und H<sub>2</sub> erfordert. Darüber hinaus ist auch hier die Anzahl der auf diesem Wege zugänglichen Aldehyd- oder Ketonsubstituenten begrenzt.

US 2,947,770 A und US 5,739,246 A beschreiben ein Verfahren zur Herstellung carbonylfunktionaler Siloxane über die Ozonolyse alkenylfunktionalisierter Organosiliciumverbindungen und anschließende reduktive Spaltung des gebildeten Ozonids. Besonderer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Ozonolyse von Doppelbindungen zum Abbau des ungesättigten

Kohlenstoffgerüsts und damit zum Verlust von mindestens einer Kohlenstoffeinheit führt. Weiterhin stehen die Vielzahl der bei der Ozonolyse gebildeten Nebenprodukte, die Kosten für die Erzeugung bzw. die Handhabung von Ozon sowie die Festlegung auf wenige geeignete Ausgangsverbindungen einer breiten Anwendbarkeit dieses Verfahrens in technischem Maßstab entgegen.

Es bestand die Aufgabe ein kostengünstiges und selektives Verfahren zur Herstellung von Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen bereitzustellen, mit welchem auch Organosiliciumverbindungen mit empfindlichen Aldehyd- und Ketongruppen in großem Maßstab dargestellt werden können, und welches den stets steigenden Anforderungen in der Technik hinsichtlich Raum-Zeit-Ausbeute und universelle Anwendbarkeit genügt. Diese Aufgabe wird durch die vorliegende Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen durch Oxidation einer Carbinolreste-aufweisenden Organosiliciumverbindung mit Hilfe eines Mediators ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen und aromatischen NO-, NOH- und

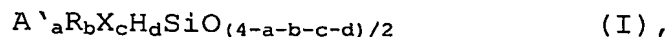


-haltigen Verbindungen und eines Oxidationsmittels.

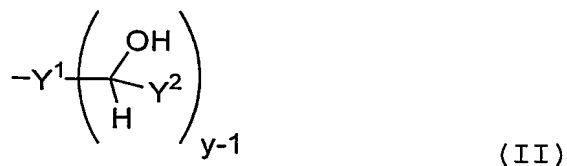
Für die Oxidation sind prinzipiell alle Organosiliciumverbindungen geeignet, sofern sie primäre oder sekundäre Carbinolgruppen tragen.

Vorzugsweise handelt es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, Carbinolreste-aufweisenden

Organosiliciumverbindungen um Verbindungen enthaltend Einheiten der Formel



5 wobei A' gleich oder verschieden sein kann und einen Rest der Formel



bedeutet,

Y<sup>1</sup> einen zwei- oder mehrwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten organischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann,

15 Y<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten, organischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann,

y entsprechend der Wertigkeit von Rest Y<sup>1</sup> ≥ 2 ist,

20 R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

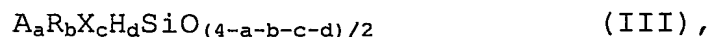
X gleich oder verschieden sein kann und ein Chloratom, ein Rest der Formel -OR<sup>1</sup> mit R<sup>1</sup> gleich Wasserstoffatom oder

25 Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), der durch Ethersauerstoffatome substituiert sein kann, einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch Einheiten - C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NR<sup>1</sup>-, -O-C(O)O-, -O-C(O)NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-C(O)- NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-, -(NR<sup>1</sup>)<sub>2</sub><sup>+</sup>-, -O-, -S-, =N- unterbrochen und mit

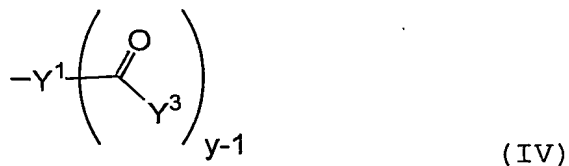
30 Hydroxy-, Mercapto-, Amin-, Ammonium-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann, oder die Gruppe A' bedeutet,

- a 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, ist  
 b 0, 1, 2 oder 3 ist,  
 c 0, 1, 2 oder 3 ist, und  
 d 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0, ist,  
 5 mit der Maßgabe, dass die Summe  $a+b+c+d \leq 4$  ist und die Organosiliciumverbindungen der Formel (I) pro Molekül mindestens einen Rest A aufweisen.

- Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen,  
 10 Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen handelt es sich um Verbindungen enthaltend Einheiten der Formel



- 15 wobei A gleich oder verschieden sein kann und einen Rest der Formel

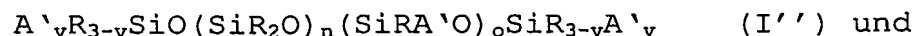
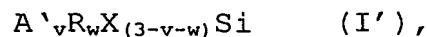


- 20 bedeutet,  
 $Y^3$  ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten organischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann, und  
 25  $Y^1$ , R, X, a, b, c, d und y die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

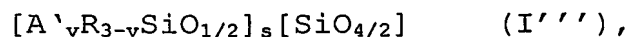
- Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten bzw. erhaltenen Organosiliciumverbindungen kann es sich sowohl um  
 30 Silane handeln, d.h. Verbindungen der Formel (I) mit  $a+b+c+d=4$ , als auch um Siloxane oder Siloxan-Harze handeln, d.h. Verbindungen enthaltend Einheiten der Formel (I) mit  $a+b+c+d \leq 3$ , wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung von dem Begriff

Siloxan sowohl polymere, oligomere wie auch dimere Organopolysiloxane mitumfasst werden sollen.

Bevorzugt werden als Carbinolreste-aufweisende  
5 Organosiliciumverbindungen solche der Formel



10



wobei A', R und X die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist

15 w 0, 1, 2 oder 3 ist,

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000 ist,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000, bevorzugt 0 bis 500,  
ist,

s einen Wert von einschließlich 0,2 bis 6, bevorzugt 0,4 bis 4,

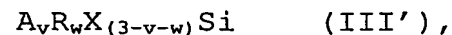
20 annehmen kann und die Anzahl M-Einheiten  $[A'_v R_{3-v} SiO_{1/2}]$  pro Q-Einheit  $[SiO_{4/2}]$  im Organosiliconharz beschreibt,

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A'  
enthalten,

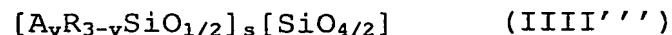
eingesetzt.

25

Bevorzugt werden daher als Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel



30



35

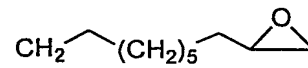
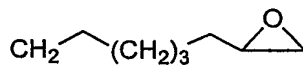
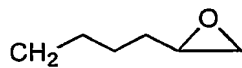
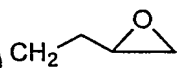
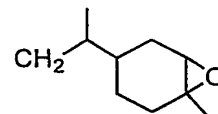
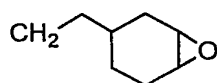
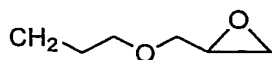
wobei A, R, X, v, w, n, o und s die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A enthalten,  
5 erhalten.

Beispiele für Rest R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest;  
15 Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 1-Propenyl- und der 2-Propenylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylreste und  
20 Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, Aminoalkylreste, wie der Aminopropyl-, Aminoethylaminopropyl-, Cyclohexylaminopropyl-, Dimethylaminopropyl- oder Diethylaminopropylrest, sowie acetylierte oder durch Michael-analoge Reaktion mit  
30 (Meth)Acrylestern alkylierte Aminoalkylreste, Hydroxyfunktionelle Reste, wie die von prim., sek. oder tert. Alkoholen, wie z.B. der 3-Hydroxypropyl- und 4-Hydroxybutylrest, oder wie die aromatischer Alkohole, wie z.B. der Phenol- oder Eugenolrest, mercaptofunktionelle Reste, wie  
35 der 3-Mercaptopropylrest, carbonsäurefunktionelle Reste sowie



deren Derivate oder Salze, wie der Essigsäure-, 3-Carboxy-propyl-, 4-Carboxy-butyl-, 10-Carboxy-decyl-, 3-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-2-yl)-propyl-, 3-(Ethan-1,2-dicarbonsäure)-propyl-, 3-Acryloxy-propyl-, 3-Methacryloxy-propyl- oder  
 5 Undecensilylesterrest, epoxyfunktionelle Reste der Gruppe bestehend aus



10

carbonylfunktionelle Reste wie der Propionaldehydrest, polyalkylenoxidfunktionelle Reste, wie z.B.

Alkylpolyalkylenoxidreste wie der Ethylenpolyalkylenoxidrest und der Propylenpolyalkylenoxidrest, phosphonatofunktionelle

15 Reste, wie z.B. Phosphonatoalkylreste, silalactonfunktionelle Reste, sowie glykosidfunktionelle Reste, wie z. B. solche, bei denen der Glykosidrest, der aus 1 bis 10 Monosaccharideinheiten aufgebaut sein kann, über einen Alkylen- oder Oxyalkylenspacer gebunden ist, wie beispielsweise in EP-B 612 759 offenbart.

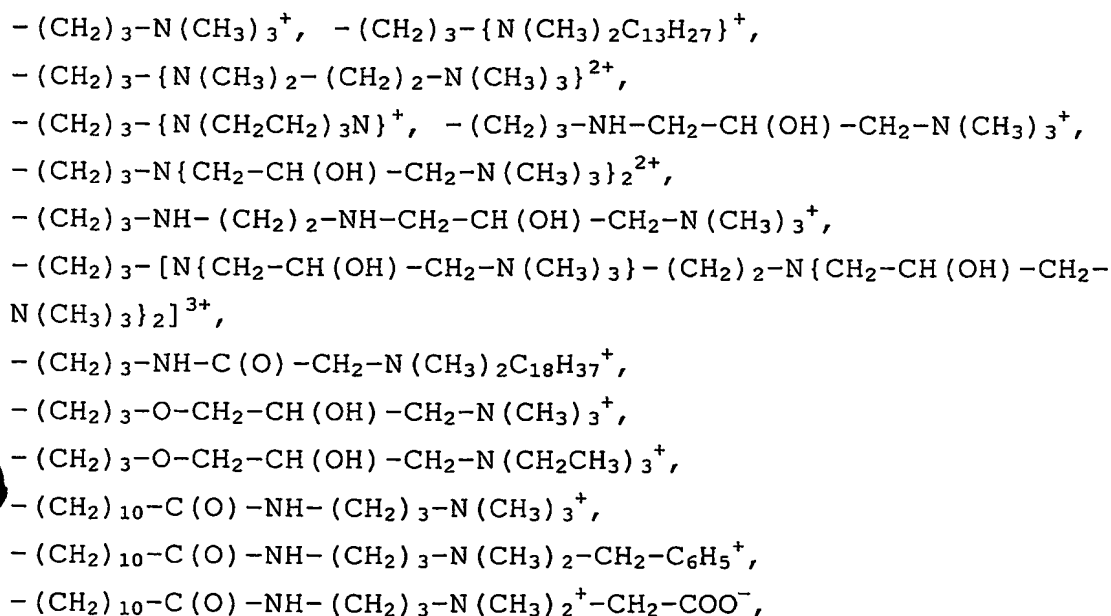
20

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um gegebenenfalls mit Halogen-, Hydroxy-, Mercapto-, Amin-, Ammonium-, Carboxy- oder Epoxygruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), wobei der Methyl-, Ethyl-, Vinyl-,  
 25 n-Propyl-, n-Octyl-, n-Dodecyl-, n-Octadecyl- und Phenylrest besonders bevorzugt sind.

Falls es sich bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen um Organopolysiloxane handelt, haben mindestens  
 30 50%, besonders bevorzugt mindestens 90%, aller Reste R die Bedeutung von Methyl- oder Phenylresten.

Beispiele für Reste  $R^1$  sind die für Rest R angegebenen Beispiele. Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $R^1$  um Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en), der mit Amino- oder Hydroxygruppen substituiert sein kann, wobei Wasserstoffatom, der Methyl-, Ethyl-, Propyl und Butylrest besonders bevorzugt sind.

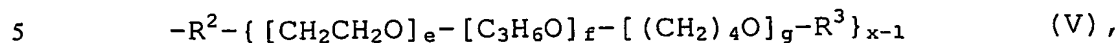
Beispiele für Rest X sind Chloratom, die OH-Gruppe, Alkoxyreste, wie der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy-, 1-Butoxy-, 2-Butoxy, 1-Pentyloxy, 1-Hexyloxy-, 1-Octyloxy-, 2-Octyloxy-, i-Octyloxy-, 1-Decyloxy-, 1-Dodecyloxy-, Myristyloxy-, Cetyloxy- oder Stearyloxyrest, Quatfunktionelle Reste, wie



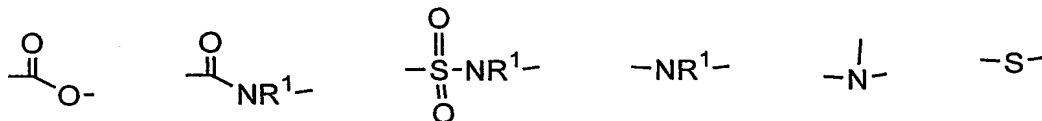
einschließlich der zur Kompensation der kationischen Ladung notwendigen Anionen, sowie die für Rest R genannten Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest X um Chloratom, den Rest  $A'$ , den Rest  $-OR^1$  mit  $R^1$  gleich der obengenannten Bedeutung, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten  $-C(O)-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $-C(O)NR^1-$ ,  $-O-C(O)O-$ ,  $-O-C(O)NR^1-$ ,  $-NR^1-C(O)-NR^1-$ ,  $-NR^1-$ ,  $-(NR^1_2)^+-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,

=N- unterbrochen und mit Hydroxy-, Mercapto-, Amin-, Ammonium-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann, oder einen Rest der allgemeinen Formel



wobei  $R^2$  einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen organischen Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch Einheiten  $-O-$ ,  $-NR^1-$ ,  $-(NR^1_2)^+$  unterbrochen sein kann und  
 10 der durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln



substituiert ist, x entsprechend der Wertigkeit von Rest  $R^2$  2, 3 oder 4 ist,  $R^3$  ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls mit einer Gruppe  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{NR}^1-$ ,  $-\text{NR}^1_2$  oder  $-(\text{NR}^1_2)^+$  substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatom(en) darstellt, und e, f, g jeweils unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1-200 ist, mit der  
 20 Maßgabe, dass die Summe  $e+f+g \geq 1$  ist.

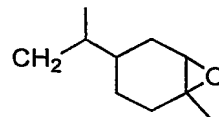
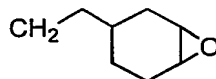
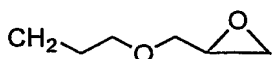
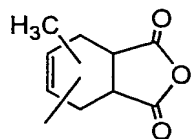
Besonders bevorzugt handelt es sich bei Rest X um Chloratom, den Rest A', den Hydroxy-, den Methoxy- und den Ethoxyrest, den Vinylrest, einen organischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) ausgewählt aus der Gruppe:

- aliphatischer Kohlenwasserstoffrest
- aromatischer, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest
- Carbinolfunktioneller Rest
- 30 - Carboxy- oder Anhydridfunktioneller Rest
- epoxyfunktioneller Rest
- amidierter aminofunktioneller Rest
- Kohlenwasserstoffrest mit quartärer Stickstoffgruppe

oder einen Rest der allgemeinen Formel (V).

Insbesondere bevorzugt sind Reste X gleich Chloratom, Rest A', Hydroxy-, Methoxy- oder Ethoxyrest, Vinylrest, Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Octyl-, n-Dodecyl- oder n-Octadecylrest,

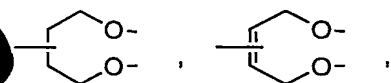
- 5 Phenylrest, 2-Methyl-2-phenyl-ethyl-rest, 3-Hydroxypropylrest, 3-Hydroxy-3-methyl-1-butenylrest, 3-(*ortho*-Hydroxyphenyl)-propylrest, Eugenolrest, 2-Carboxy-ethyl-, 3-Carboxy-propyl-, 4-Carboxy-butyl-, 10-Carboxy-decyl-, 3-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-yl)-propyl-, 3-(Ethan-1,2-dicarbonsäure)-propyl-,  
 10 3-Acryloxy-propyl-, 3-Methacryloxy-propyl- oder Undecensäuretrimethylsilylesterrest,



- 15  $-(CH_2)_3-NH-C(O)-CH_3$ ,  $-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-C(O)-CH_3$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{C(O)-CH_3\}-(CH_2)_3-NH-C(O)-CH_3$ , oder Rest der allgemeinen Formel (V).

Beispiele für Rest  $R^2$  sind

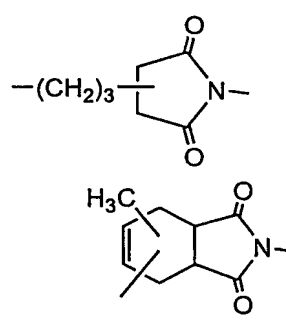
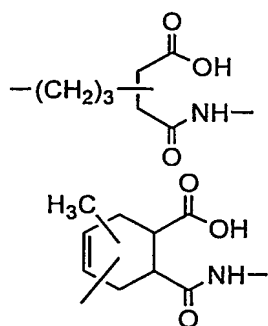
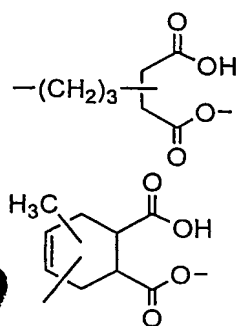
- 20  $-(CH_2)_2-O-$ ,  $-(CH_2)_3-O-$ ,  $-(CH=CH)-CH_2-O-$ ,



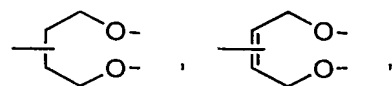
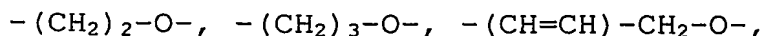
- $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $-(CH_2)_3-O-C(O)-(CH_2)_2-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$ ,  
 25  $-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$ ,  
 30  $-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-O-$ ,  $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-O-\}_2$ ,

- $-(CH_2)_3-N\{CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-NH-$ ,  $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-NH-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-C(O)-NH-$ ,  
5  $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-NH-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-NH-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$ ,  $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$ ,  
10  $-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-CH_2-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$ ,  $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$ ,  
15  $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$ ,  
20  $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$ ,  $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}_2$ ,  
25  $-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$ ,  
30  $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH_2-C(O)-O-$ ,  
35  $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$ ,

- $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$ ,  $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_2-C(O)O-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-C(O)O-$ ,  $-(CH_2)_{10}-C(O)O-$ ,  
 $-(CH_2)_2-C(O)NH-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)NH-$ ,  $-(CH_2)_3-C(O)NH-$ ,  
 5  $-(CH_2)_{10}-C(O)NH-$ ,



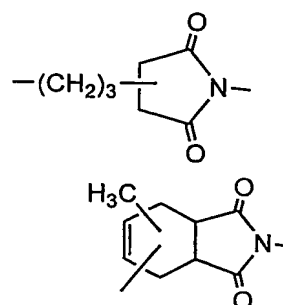
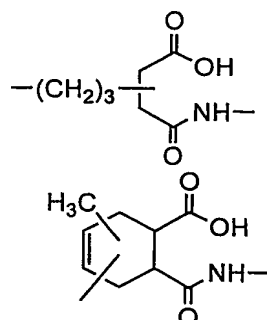
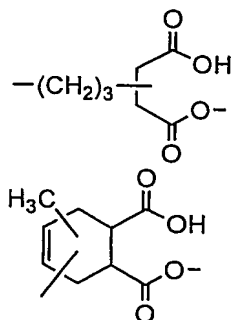
- 10 Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $R^2$  um



- $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  
 15  $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$ ,  $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$ ,  
 25  $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$ ,  $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$ ,  
 30  $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH_2-C(O)-O-$ ,  $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$ ,  
 $-(CH_2)_2-C(O)O-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)O-$ ,  $-(CH_2)_3-C(O)O-$ ,

$-(CH_2)_{10}-C(O)O-$ ,  
 $-(CH_2)_2-C(O)NH-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)NH-$ ,  $-(CH_2)_3-C(O)NH-$ ,  
 $-(CH_2)_{10}-C(O)NH-$ ,

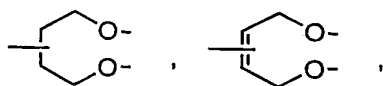
5



Besonders bevorzugt handelt es sich bei Rest  $R^2$  um

$-(CH_2)_2-O-$ ,  $-(CH_2)_3-O-$ ,  $-(CH=CH)-CH_2-O-$ ,

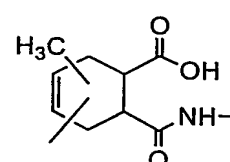
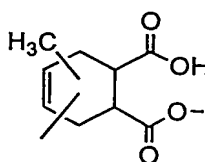
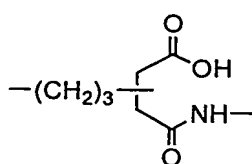
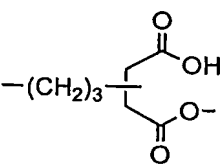
10



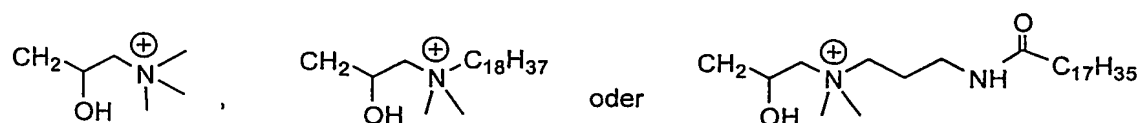
$-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  
 $-(CH_2)_2-C(O)O-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)O-$ ,  $-(CH_2)_3-C(O)O-$ ,  
 $-(CH_2)_{10}-C(O)O-$ ,

15  $-(CH_2)_2-C(O)NH-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)NH-$ ,  $-(CH_2)_3-C(O)NH-$ ,  
 $-(CH_2)_{10}-C(O)NH-$ ,  
 $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH_2-C(O)-O-$ ,

20



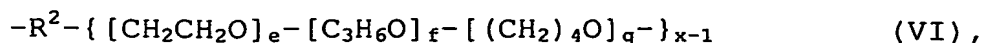
Beispiele für Rest  $R^3$  sind Wasserstoffatom, Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Pentyl-, 1-Hexyl-, 1-Octyl-, 2-Octyl-, i-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Dodecyl-,  
 25 Myristyl-, Cetyl- oder Stearylrest, Acylreste, wie der Formyl-, Acetyl-, Acryloyl- oder Methacryloylrest, oder Quatfunktionelle Reste, wie die Reste



Bevorzugte Reste  $R^3$  sind Wasserstoffatom, der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Pentyl-, 1-Hexyl-, 1-Octyl-, 2-Octyl-, i-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Dodecyl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylrest, der Formyl-, Acetyl- oder Acryloylrest, wobei Wasserstoffatom, der Methylrest, der 1-Butylrest, der Myristyl-, Cetyl- oder Stearylrest sowie der Acetyl- oder Acryloylrest besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Rest  $Y^1$  sind Alkylenreste, wie der Methylen-, Ethylen-, Propylen-, 2-Methyl-propylen-, Butylen-, Pentylen-, Hexylen-, Heptylen-, Octylen-, Nonylen-, Undecylen- und Heptadecylenrest; cyclische und polycyclische Alkylenreste, wie z. B. der Cyclohexylen-, Methylcyclohexylen-, Dimethylcyclohexylen- und Norbornylenrest; ungesättigte Alkylenreste, wie der Ethenylen-, 1-Propenylen-, 1-Butenylen- und 2-Butenylenrest; ether- und polyetherfunktionelle Alkylenreste; veresterte und amidierte Hydroxyalkylen-, Mercaptoalkylen- und Aminoalkylenreste; sowie Alkylenreste, welche durch eine Kohlensäurederivatgruppe, wie Kohlensäureester-, Urethan- oder Harnstoffgruppe, unterbrochen sind.

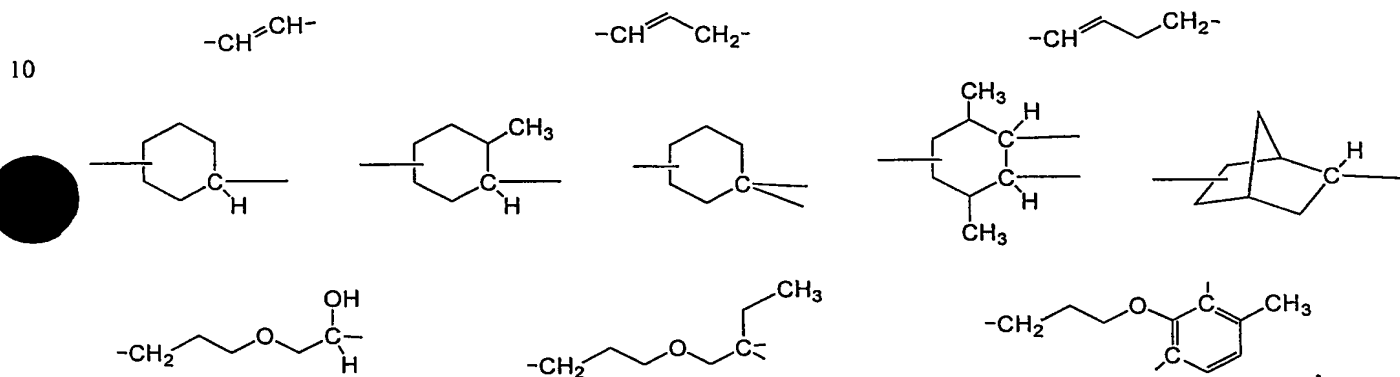
Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $Y^1$  um einen zwei- oder mehrwertigen, vorzugsweise zwei bis zehnwertigen, bevorzugt zwei bis vierwertigen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1-$ ,  $-\text{NR}^1-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^1-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $=\text{N}-$  unterbrochen und mit Hydroxy-, Alkoxy-, Mercaptoalkyl-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann, oder um einen Rest der Formel



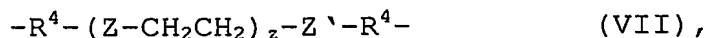


wobei  $R^2$ , e, f, g und x die oben dafür angegebene Bedeutung besitzen.

- 5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei Rest  $Y^1$  um den Ethylen-, Propylen-, 2-Methyl-propylen-, Butylen-, Pentylen-, Nonylen- und Undecylenrest, die Reste



- 15 einen Rest der Formel



- wobei die Reste  $R^4$  gleich oder verschieden sein können und  
 20 zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 (bevorzugt 1 bis 6) Kohlenstoffatomen bedeutet, Z gleich -O- oder -NR<sup>5</sup>-, mit  
 R<sup>5</sup> gleich Rest der Formel -C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-H, mit  $h \geq 1$  (bevorzugt 1-6, besonders bevorzugt 1-3), ist, Z' die Gruppierung -O-C(O)-, -NH-C(O)-, -O-C(O)O-, -NH-C(O)O- oder -NH-C(O)NH-,  
 25 bevorzugt -O-C(O)-, -NH-C(O)-, -NH-C(O)O- oder -NH-C(O)NH-, darstellt, und z eine ganze Zahl von 0 bis 4 (bevorzugt 0 oder 1) ist,

und einen Rest der Formel (VI).

- 30 Vorzugsweise ist y entsprechend der Wertigkeit von  $Y^1$  eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 4.

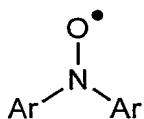
Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $Y^2$  um Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten  $-C(O)-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $-C(O)NR^1-$ ,  $-O-C(O)NR^1-$ ,  $-NR^1-C(O)-NR^1-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=N-$  unterbrochen und mit Hydroxy-, Alkoxy-, Mercaptoalkyl-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann. Besonders bevorzugt handelt es sich um Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten  $-C(O)-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $-C(O)NR^1-$ ,  $-O-C(O)NR^1-$ ,  $-NR^1-C(O)-NR^1-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=N-$  unterbrochen und mit Hydroxy-, Alkoxy-, Mercaptoalkyl-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann. Insbesondere bevorzugt ist Wasserstoffatom.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $Y^3$  um Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten  $-C(O)-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $-C(O)NR^1-$ ,  $-O-C(O)NR^1-$ ,  $-NR^1-C(O)-NR^1-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=N-$  unterbrochen und mit Hydroxy-, Alkoxy-, Mercaptoalkyl-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann. Besonders bevorzugt handelt es sich um Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), der gegebenenfalls durch Einheiten  $-C(O)-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $-C(O)NR^1-$ ,  $-O-C(O)NR^1-$ ,  $-NR^1-C(O)-NR^1-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=N-$  unterbrochen und mit Hydroxy-, Alkoxy-, Mercaptoalkyl-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann. Insbesondere bevorzugt ist Wasserstoffatom.

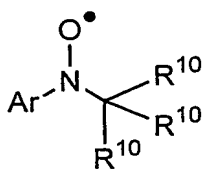
Als Mediator wird vorzugsweise mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, Nitroso-, N-Oxyl- oder N-Oxi-Funktion enthält.

Beispiele für solche Verbindungen sind die im Folgenden genannten Verbindungen der Formel (VIII) bis (XLII).

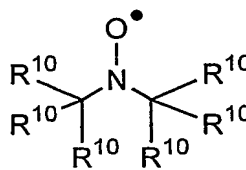
- 5 Vorzugsweise werden die Mediatoren ausgewählt aus der Gruppe stabiler Nitroxyl-Radikale (Nitroxide) - d.h. die freien Radikale können in reiner Form erhalten, charakterisiert und aufbewahrt werden - der allgemeinen Formeln (VIII), (IX) und (X)



(VIII)



(IX)



(X)

wobei

- 15 Ar einbindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest bedeutet und wobei dieser aromatische Rest durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste  $\text{R}^{11}$ , ausgewählt aus der Gruppe Halogen-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salz des
- 20 Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkyl-,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl-,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests, substituiert sein können und
- 25 wobei Phenyl-, Carbamoyl- und Sulfamoylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $\text{R}^{12}$  substituiert sein können, der Aminorest ein- oder zweifach mit  $\text{R}^{12}$  substituiert sein kann und die Aryl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkyl-,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl-,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl-Reste gesättigt oder
- 30 ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $\text{R}^{12}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

$R^{12}$  ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkylcarbonylrest bedeutet,

$R^{10}$  gleich oder verschieden ist und Halogen-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests, bedeutet, und  $R^{10}$  im Fall bicyclischer stabiler Nitroxylradikale (Struktur X) auch Wasserstoffbedeuten kann, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^{13}$  substituiert sein können, die Aryl- $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl- und Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $R^{13}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

$R^{13}$  gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkylcarbonylrest bedeutet

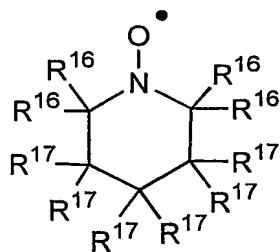
und je zwei Reste  $R^{12}$  oder  $R^{13}$  paarweise über eine Brücke  $[-CR^{14}R^{15}-]_i$  mit  $i$  gleich 0,1,2,3 oder 4 verknüpft sein können, wobei

$R^{14}$  und  $R^{15}$  gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Phenyl-, Benzoyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkylcarbonylrest bedeuten und eine oder mehrere nicht

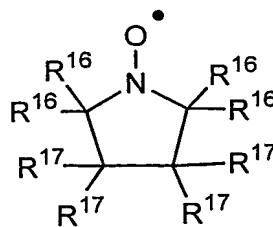
benachbarte Gruppen  $[-CR^{14}R^{15}-]$  durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit  $C_1-C_5$ -Alkyl-substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen  $[-CR^{14}R^{15}-]$  durch eine Gruppe  $[-CR^{14}=CR^{15}-]$ ,  $[-CR^{14}=N-]$  oder  $[-CR^{14}=N(O)-]$  ersetzt sein können.

5

Als Mediatoren bevorzugt sind Nitroxyl-Radikale der allgemeinen Formeln (XI) und (XII)



(XI)



(XII)

wobei

$R^{16}$  gleich oder verschieden ist und Phenyl-, Aryl- $C_1-C_5$ -Alkyl-,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1-C_5$ -Alkoxy-,  $C_1-C_{10}$ -Carbonyl- und Carbonyl- $C_1-C_6$ -Alkyl-Rest bedeutet, wobei

die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^{18}$  substituiert sein können, und die Aryl- $C_1-C_5$ -Alkyl-,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1-C_5$ -Alkoxy-,  $C_1-C_{10}$ -Carbonyl- und

Carbonyl- $C_1-C_6$ -Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $R^{18}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

$R^{18}$  ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder

Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino, Phenyl-, Benzoyl-,  $C_1-C_5$ -Alkyl-,  $C_1-C_5$ -Alkoxyrest,  $C_1-C_5$ -Alkylcarbonyl-Rest bedeutet,

$R^{17}$  gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder

Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-

, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl- und Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Rest, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet, wobei

- 5 die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R<sup>12</sup> substituiert sein können,  
und die Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl- und Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Reste gesättigt oder  
10 ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R<sup>12</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein können,  
und eine [-CR<sup>17</sup>R<sup>17</sup>-]-Gruppe durch Sauerstoff, einen ggf. mit C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylsubstituierten Iminorest, einen (Hydroxy)iminorest, eine Carbonylfunktion oder eine ggf. mit R<sup>12</sup> mono- oder  
15 disubstituierten Vinylidenfunktion ersetzt sein kann,  
und zwei benachbarte Gruppen [-CR<sup>17</sup>R<sup>17</sup>-] durch eine Gruppe [-CR<sup>17</sup>=CR<sup>17</sup>-], [-CR<sup>17</sup>=N-] oder [-CR<sup>17</sup>=N(O)-] ersetzt sein können.

- Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formeln (XI) und  
20 (XII), die als Mediatoren eingesetzt werden können, sind  
2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),  
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Oxo-2,2,6,6-tetra-methyl-piperidin-1-oxyl,  
25 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-(Ethoxyfluorosphinyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-(Isothiocyanato)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
30 4-Maleimido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-(Phosphonooxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
35 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl,

4-Phenyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,  
4-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,  
4-Phenacyliden-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-1-oxyl,  
3-(Aminomethyl)-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,  
5 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,  
3-Carboxy- 2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,  
3-Cyano-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,  
3-Maleimido-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,  
3-(4-Nitrophenoxy-carbonyl)-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-  
10 oxyl.

In einer besonderen Ausführungsform können die Nitroxyl-  
Radikale der allgemeinen Formeln (XI) und (XII) auch über einen  
oder mehrere Reste R<sup>17</sup> mit einer polymeren Struktur verknüpft  
15 sein. In der Literatur ist eine Vielzahl solcher  
polymergebundenen Nitroxyl-Radikale beschrieben (vgl. z. B. die  
in EP 1302 456 A1, S.4 Zeile 39 bis 43, zitierte Literatur).  
Beispiele sind PIPO (polymer immobilised piperidinyloxyl),  
SiO<sub>2</sub>-geträgertes TEMPO, Polystyrol- und Polyacrylsäure-  
20 geträgertes TEMPO.

Als Mediatoren der allgemeinen Formeln (XI) und (XII) werden  
bevorzugt  
2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),  
25 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Oxo-2,2,6,6-tetra-methyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
30 4-(Isothiocyanato)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Maleimido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-(Phosphonoxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
35 4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,

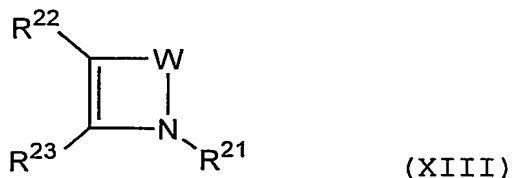
- 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl,  
 4- Phenyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,  
 4-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,  
 4-Phenacyliden-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-1-oxyl,  
 5 PIPO (polymer immobilised piperidinyloxyl).

Als Mediatoren der allgemeinen Formeln (XI) und (XII) sind besonders bevorzugt

- 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),  
 10 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl und  
 PIPO (polymer immobilised piperidinyloxyl).

- 15 Ebenfalls vorzugsweise eingesetzt werden Mediatoren aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln (XIII), (XIV), (XV) und (XVI), von denen die Mediatoren der allgemeinen Formeln (XIV), (XV) und (XV) bevorzugt, die Verbindungen der  
 20 Formel (XV) und (XVI) besonders bevorzugt sind.

Verbindungen der allgemeinen Formel (XIII) sind:



25

wobei W für eine der folgenden Gruppen steht:

$[-N=N]-$ ,  $[-N=CR^{24}-]_j$ ,  $[-CR^{24}=N-]_j$ ,  $[-CR^{25}=CR^{26}-]_j$ ,



30

und j gleich 1 oder 2 ist,



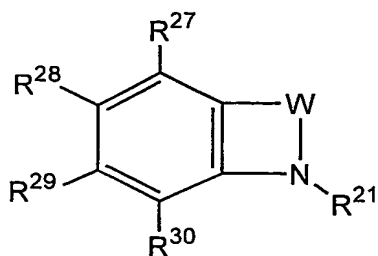
- wobei die Reste  $R^{21}$  bis  $R^{26}$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyloxy, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Phenyl, Sulfono, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^{21}$  bis  $R^{26}$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy substituiert sein können, und wobei die Reste  $R^{22}$  und  $R^{23}$  eine gemeinsame Gruppe -B- bilden können und -B- dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert:  $[-CR^{27}=CR^{28}-CR^{29}=CR^{30}-]$  oder  $[-CR^{30}=CR^{29}-CR^{28}=CR^{27}-]$ .
- Die Reste  $R^{27}$  bis  $R^{30}$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyloxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^{27}$  bis  $R^{30}$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy substituiert sein können, und wobei die  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyloxy-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste  $R^{27}$  bis  $R^{30}$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest  $R^{31}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{31}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyloxy, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Phenyl, Aryl, sowie deren Ester und Salze, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl, Amino-Gruppen des Restes  $R^{31}$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest  $R^{32}$  substituiert sein können und wobei der Rest  $R^{32}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy,

Formyl, Carboxy, sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Phenyl, Aryl.

Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (XIII) sind:

- 1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure
- 1-Phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
- 5-Chlor-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
- 5-Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
- 4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1H-1,2,3-triazol
- 4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
- 2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
- 1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
- 1-Benzyl-4-chlor-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
- 1-Benzyl-4-brom-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
- 1-Benzyl-4-methoxy-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

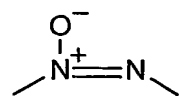
Verbindungen der allgemeinen Formel (XIV) sind:



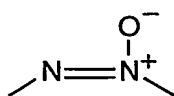
(XIV)

wobei W für eine der folgenden Gruppen steht:

$[-N=N]-$ ,  $[-N=CR^{24}-]_j$ ,  $[-CR^{24}=N-]_j$ ,  $[-CR^{25}=CR^{26}-]_j$ ,



oder



und j gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R<sup>21</sup> und R<sup>24</sup> bis R<sup>30</sup> können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy

sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Phenyl, Sulfono, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R<sup>21</sup> und R<sup>24</sup> bis R<sup>30</sup> weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiert sein können, und wobei die C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy-, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-, Phenyl-, Aryl-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-Gruppen der Reste R<sup>21</sup> und R<sup>24</sup> bis R<sup>30</sup> unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R<sup>32</sup> substituiert sein können und wobei der Rest R<sup>32</sup> eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfono, Sulfeno, Sulfino sowie deren Ester und Salze, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl, Amino-Gruppen des Restes R<sup>32</sup> unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R<sup>33</sup> substituiert sein können und wobei der Rest R<sup>33</sup> eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy, sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Phenyl, Aryl.

Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (XIV) sind:

A) 1-Hydroxy-benzimidazole, wie z.B.

1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure

1-Hydroxybenzimidazol

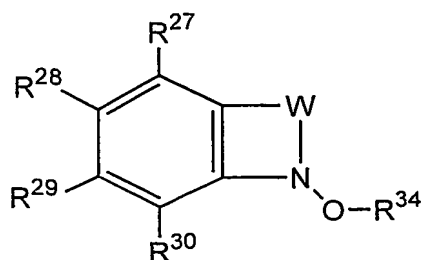
2-Methyl-1-hydroxybenzimidazol

2-phenyl-1-hydroxybenzimidazol

B) 1-Hydroxyindole, wie z. B.

2-Phenyl-1-hydroxyindol.

Verbindungen der allgemeinen Formel (XV) sind:

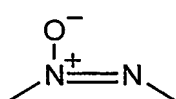


(XV)

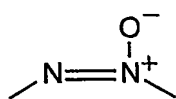
wobei W für eine der folgenden Gruppen steht:

$[-N=N]-$ ,  $[-N=CR^{24}-]_j$ ,  $[-CR^{24}=N-]_j$ ,  $[-CR^{25}=CR^{26}-]_j$ ,

5



oder



und j gleich 1 oder 2 ist.

10 Für die Reste  $R^{27}$  bis  $R^{30}$  und  $R^{24}$  bis  $R^{26}$  gilt das oben gesagte.

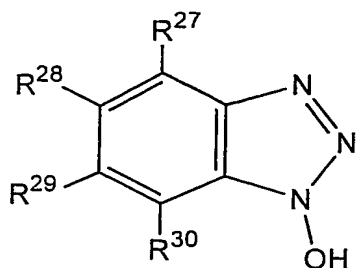
Rest  $R^{34}$  kann sein: Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylcarbonyl, sowie deren Salze und Ester, wobei die  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl- und  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylcarbonyl-Reste unsubstituiert oder mit  
15 einem Rest  $R^{35}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei  $R^{35}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

Wasserstoff, Halogen, Hydroxy-, Formyl-, Carboxy- sowie Salze und Ester davon, Amino-, Nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyloxy-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, Phenyl-, Sulfono-, deren Ester und Salze,  
20 Sulfamoyl-, Carbamoyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxy- und deren Salze und Ester, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen des Restes  $R^{35}$  weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy-,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy substituiert sein können.

25

Von den Substanzen der Formel (XV) sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel (XVI)):

30



(XVI)

Die Reste R<sup>27</sup> bis R<sup>30</sup> können gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen:

5 Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Phenyl, Sulfono sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die Amino-, Carbamoyl- und

10 Sulfamoyl-Gruppen der Reste R<sup>27</sup> bis R<sup>30</sup> weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiert sein können, und wobei die C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy-, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste R<sup>27</sup> bis R<sup>30</sup> unsubstituiert oder weiterhin ein- oder

15 mehrfach mit dem Rest R<sup>36</sup> substituiert sein können und wobei der Rest R<sup>36</sup> eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfono, Sulfeno, Sulfino

20 sowie deren Ester und Salze, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl- und Amino-Gruppen des Restes R<sup>36</sup> unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R<sup>37</sup> substituiert sein können und wobei der Rest R<sup>37</sup> eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

25 Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy, sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxy, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Phenyl, Aryl.

Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (XVI) sind:

A) 1H-Hydroxybenzotriazole, wie z. B.

- 1-Hydroxybenzotriazol
- 1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz.
- 1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz
- 5 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure
- 10 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid
- 5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 15 2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxy-  
benzotriazol
- 2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-  
hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(4-brom-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxy-  
20 benzotriazol
- 2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxy-  
benzotriazol
- 4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Brom-1-hydroxybenzotriazol
- 25 6-Brom-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 30 4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 35 6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol

- 4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol  
4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol  
5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol  
4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol  
5 6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol  
7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol  
6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol  
2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol  
4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol  
10 4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol  
5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol  
4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol  
4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol  
5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol  
15 5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol  
2,3-Di-[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzo-  
triazol  
4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol  
4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol  
20 4,6-Dinitro-2,3-di-p-tolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol  
5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol  
5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol  
4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol  
5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol  
25 6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol  
5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol  
4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol  
6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol  
5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol  
30 6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol  
7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol  
4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol  
6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol  
6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol  
35 5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol

- 4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol  
5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol  
6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol  
4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol  
5 4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol  
6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol  
4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol  
4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol  
6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol  
10 6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol  
6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol  
6-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol  
6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxy-  
benzotriazol  
15 6-(Phenyl-1 H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol  
6-[(5-Methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-  
hydroxybenzotriazol  
6-[(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-  
hydroxybenzotriazol  
20 6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-  
hydroxybenzotriazol  
6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol  
5-(1H-lmidazol-1-yI-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol  
6-[1-(1H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol mono-  
25 Hydrochlorid

**B) 3H-Benzotriazol-1-oxide, wie z. B.**

- 3H-Benzotriazol-1-oxid  
6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid  
30 5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid  
4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid  
6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid  
6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid  
5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid  
35 6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid



- 4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Brom-4-chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 5 5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
- 4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid
- 4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
- 10 4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
- 4,7-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
- 5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
- 4,6-Dichlor-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
- 5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 15 3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 3,5-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
- 20 6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- C) 2H- Benzotriazol-1-oxide, wie z. B.**
- 25 2-(4-Acetoxy-phenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Acetylamino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 30 6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 2-(4-Bromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 35 2-(4-Bromphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid

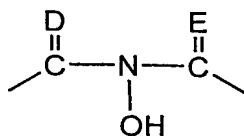
- 2-(4-Bromphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
5 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
5-Chlor-2-(2,4-dibromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
10 2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-  
benzotriazol-1-oxid  
2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
15 5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(2-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(3-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(4-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
20 5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-[4-(4-Chlorphenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzo-  
triazol-1-oxid  
2-(2-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(3-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
25 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-{4-[N'-(3-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl}-4,6-dinitro-  
2H-benzotriazol-1-oxid  
2-{4-[N'-(4-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl}-4,6-dinitro-  
2H-benzotriazol-1-oxid  
30 2-(2-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(3-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(3-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(4-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
35 2-(4-Chlorphenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid

5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
4,5- Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
4,5- Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
5 4,7 -Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
4, 7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid  
2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(2,4- Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
10 2-(2,5- Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N-phenylhydrazino)-phenyl-]-2H-  
benzotriazol-1-oxid  
4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl-]-2H-  
benzotriazol-1-oxid  
15 4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(2,4-Dinitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
20 4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
25 5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
6-Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
4- Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
30 4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
6-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
6-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
6-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
2-[1]Naphthyl-4-6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
35 2-[2]Naphthyl-4-6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid

- 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
 2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid  
 2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
 6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
 5 4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
 6-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid  
 2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
 10 2-o-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid  
 2-p-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid.

Vorzugsweise eingesetzt werden ferner Mediatoren aus der Gruppe cyclischer N-Hydroxy-Verbindungen mit mindestens einem ggf.

- 15 substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring, enthaltend die Struktureinheit der Formel (XVII)



(XVII),

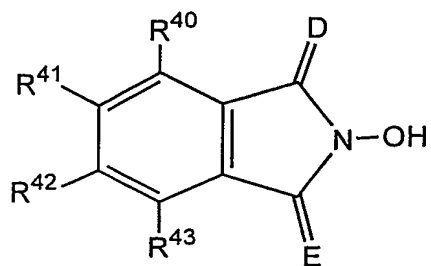
- 20 sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei  
 D und E, gleich oder verschieden sind, und O, S, oder NR<sup>38</sup>  
 bedeuten, mit R<sup>38</sup> gleich Wasserstoff, Hydroxy, Formyl,  
 Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorestes,  
 Sulfamoyl-, Nitro, Amino-, Phenyl, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-  
 25 Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyloxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-,  
 Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des  
 Phosphonooxyrests bedeutet, wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-,  
 Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach  
 mit einem Rest R<sup>39</sup> substituiert sein können und die Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-  
 30 Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyloxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-,  
 Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt  
 oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R<sup>39</sup> ein- oder  
 mehrfach substituiert sein können, wobei R<sup>39</sup> gleich oder

verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyloxyrest bedeutet.

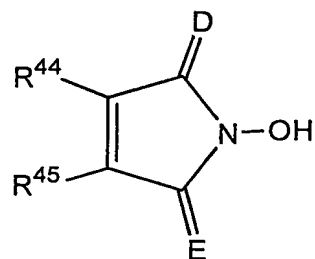
5

Bevorzugte Mediatoren aus der Gruppe cyclischer N-Hydroxy-Verbindungen sind die Verbindungen der allgemeinen Formeln (XVIII), (XIX), (XX) und (XXI), wobei Verbindungen der allgemeinen Formeln (XVIII), (XIX), (XX) und (XXI), bei denen D und E die Bedeutung von O oder S besitzen, besonders bevorzugt sind:

10

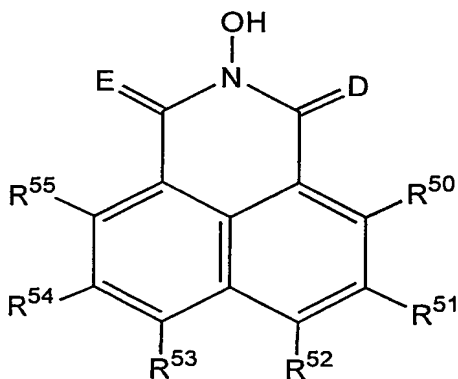


(XVIII)

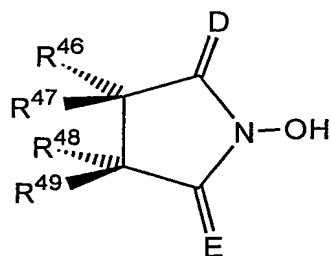


(XIX)

15



(XX)



(XXI)

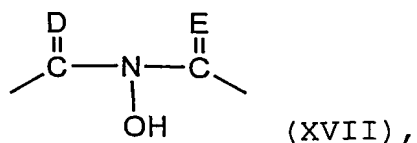
wobei D und E die bereits genannte Bedeutung haben, die Reste R<sup>40</sup> bis R<sup>55</sup> gleich oder verschieden sind und Halogenrest, Carboxyrest, Salz oder Ester eines Carboxyrests, oder die für R<sup>38</sup> genannten Bedeutungen haben, wobei R<sup>46</sup> und R<sup>47</sup> bzw. R<sup>48</sup> und R<sup>49</sup> nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und ggf. je zwei der Substituenten R<sup>40</sup>-R<sup>43</sup>, R<sup>44</sup>-R<sup>45</sup>, R<sup>46</sup>-R<sup>49</sup>, R<sup>50</sup>-R<sup>55</sup> zu einem Ring -F- verknüpft sein können, wobei -F- eine der folgenden Bedeutungen hat:

20

25

$[-CH=CH-]_k$  mit  $k=1$  bis  $3$ ,

$-CH=CH-CH=N-$  oder



und wobei ggf. die Reste  $R^{46}$ - $R^{49}$  auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente  $-G-$ , mit  $-G-$  gleich oder verschieden und mit der Bedeutung von  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CH_2-$  und  $-CR^{56}=CR^{57}-$ , wobei  $R^{56}$  und  $R^{57}$  gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von  $R^{40}$  haben, verbunden sein können.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formeln (XVIII), (XIX), (XX) und (XXI) sind N-Hydroxy-Phthalimid sowie ggf.

substituierte N-Hydroxy-Phthalimid-Derivate, N-Hydroxymaleimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-Hydroxy-Naphthalsäureimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-Naphthalsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimid und ggf. substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate, vorzugsweise solche, bei denen die Reste  $R^{46}$ - $R^{49}$  polycyclisch verbunden sind.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (XVIII) sind beispielsweise:

N-Hydroxyphthalimid,

3-Amino-N-hydroxyphthalimid,

4-Amino-N-hydroxyphthalimid,

N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid,

N,N'-Dihydroxy-pyromellitsäurediimid,

N,N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäurediimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (XIX) sind beispielsweise:

N-Hydroxymaleimid,

Pyridin-2,3-dicarbonsäure-N-hydroxyimid.

Als Mediator geeignete Verbindung der Formel (XX) ist beispielsweise:

N-Hydroxynaphthalsäureimid-Natrium-Salz.

5

Als Mediator geeignete Verbindung mit einem sechsgliedrigen Ring enthaltend die Struktureinheit der Formel (XVII) ist beispielsweise:

N-Hydroxyglutarimid.

10

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (XXI) sind beispielsweise:

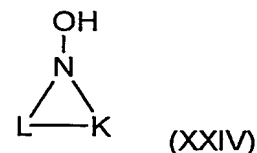
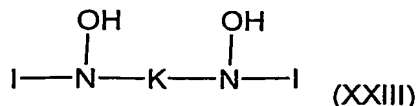
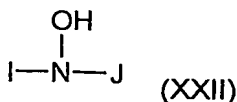
N-Hydroxysuccinimid,

N-Hydroxyweinsäureimid,

- 15 N-Hydroxy-5-norbomen-2,3-dicarbonsäureimid,  
 exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid,  
 N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid,  
 N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid.

- 20 Alle beispielhaft genannten Verbindungen eignen sich selbstverständlich auch in Form ihrer Salze oder Ester als Mediatoren.

- 25 Weiterhin können die Mediatoren vorzugsweise aus der Gruppe der N-Aryl-N-Hydroxyamide ausgewählt sein. Von diesen werden als Mediatoren bevorzugt die Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXII), (XXIII) oder (XXIV)



30

sowie deren Salze, Ether oder Ester eingesetzt, wobei

I einbindiger, homo- oder heteroaromatischer, ein- oder zweikerniger Rest, und

J in amidischer Form vorliegender einbindiger Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe Carbonsäure mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester oder Diester der Phosphorsäure bedeutet, und

K in amidischer Form vorliegender zweibindiger Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe Mono- und Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure bedeutet, und

L zweibindiger, homo- oder heteroaromatischer, ein- oder zweikerniger Rest bedeutet, wobei diese Aromaten durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste  $R^{58}$ , mit  $R^{58}$  ausgewählt aus der Gruppe Halogen-, Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests, substituiert sein können, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^{59}$ , mit  $R^{59}$  gleich oder verschieden und der Bedeutung von Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-carbonylrest, substituiert sein können, und die Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $R^{59}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei je zwei Reste  $R^{58}$  oder  $R^{59}$  paarweise über eine Brücke

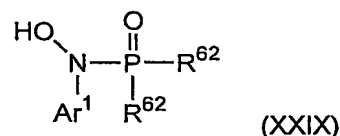
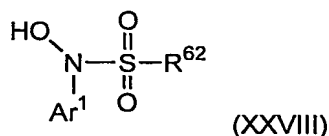
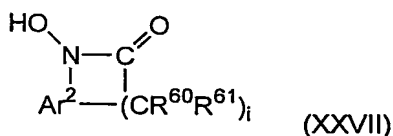
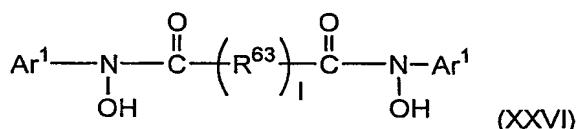
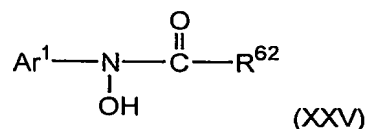


$[-CR^{60}R^{61}]_i$ , mit  $i$  gleich 0,1,2,3 oder 4, verknüpft sein können und

$R^{60}$  und  $R^{61}$  gleich oder verschieden sind und Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Phenyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-carbonylrest bedeuten, und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen  $-CR^{60}R^{61}-$  durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit  $C_1$  bis  $C_5$  Alkylrest substituierten Iminorest ersetzt sein können, bzw. zwei benachbarte Gruppen  $-CR^{60}R^{61}-$  durch eine Gruppe  $-CR^{60}=CR^{61}-$  ersetzt sein können.

10

Als Mediatoren aus der Gruppe der N-Aryl-N-Hydroxyamide sind besonders bevorzugt die Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXV), (XXVI), (XXVII), (XXVIII) oder (XXIX):



15

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

$\text{Ar}^1$  einbindiger, homo- oder heteroaromatischer, einkerniger Arylrest, und

20

$\text{Ar}^2$  zweibindiger, homo- oder heteroaromatischer, einkerniger Arylrest bedeutet,

die durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste  $R^{64}$ , mit  $R^{64}$  ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Cyano-,

25

Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Nitro-, Nitroso-, Amino-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkylrest, substituiert sein können, wobei Aminoreste

unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^{65}$ , mit  $R^{65}$  gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfono-, Nitro-, Amino-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkylcarbonylrest, substituiert sein können, und die  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest  $R^{65}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können,

je zwei Reste  $R^{64}$  paarweise über eine Brücke  $[-CR^{60}R^{61}-]_i$  verknüpft sein können, wobei  $R^{60}$ ,  $R^{61}$  und  $i$  die bereits genannten Bedeutungen haben, und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen  $-CR^{60}R^{61}-$  durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit einem  $C_1$  bis  $C_8$  Alkylrest substituierten Iminorest ersetzt sein können, und zwei benachbarte Gruppen  $-CR^{60}R^{61}-$  durch eine Gruppe  $-CR^{60}=CR^{61}-$  ersetzt sein können,

$R^{62}$  gleiche oder verschiedene einbindige Reste ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff-, Phenyl-, Aryl- $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonylrest bedeutet, wobei Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^{66}$ , mit  $R^{66}$  gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxyrest, substituiert sein können, und die Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest  $R^{66}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können,

$R^{63}$  zweibindige Reste ausgewählt aus der Gruppe ortho-, meta-, para-Phenylen-, Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkylen-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkylendioxyrest bedeutet, wobei Phenylenreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^{66}$  substituiert sein können, und die Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkylen-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen-,  $C_1$ - $C_5$ -

Alkylendioxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $R^{66}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

5 l 0 oder 1 bedeutet, und i die bereits oben genannte Bedeutung hat.

Vorzugsweise bedeutet  $Ar^1$  Phenylrest und  $Ar^2$  ortho-Phenylene, wobei  $Ar^1$  durch bis zu fünf und  $Ar^2$  durch bis zu vier gleiche  
10 oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_3$ -Alkylcarbonyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonrest, Ester oder Salz des Sulfonrests, Hydroxy-, Cyano-, Nitro-, Nitroso- und Aminorest substituiert sein können, wobei Aminoreste mit zwei verschiedenen Resten  
15 ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy- und  $C_1$ - $C_3$ -Alkylcarbonyl substituiert sein können.

Vorzugsweise bedeutet  $R^{62}$  einbindiger Rest ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff-, Phenyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxyrest, wobei die  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylreste und  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxyreste gesättigt oder  
20 ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können.

Vorzugsweise bedeutet  $R^{63}$  zweibindiger Rest ausgewählt aus der Gruppe ortho- oder para-Phenylene-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen-,  $C_1$ - $C_5$ -  
25 Alkylendioxyrest, wobei die Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $R^{66}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können.

30 Vorzugsweise bedeutet  $R^{66}$  Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Phenyl-,  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxyrest.

Beispiele für als Mediatoren einsetzbare Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXV), (XXVI), (XXVII), (XXVIII) oder  
35 (XXIX) sind:

- N-Hydroxyacetanilid,
- N-Hydroxypivaloylanilid,
- N-Hydroxyacrylanilid,
- N-Hydroxybenzoylanilid,
- 5 N-Hydroxymethylsulfonylanilid,
- N-Hydroxy-N-phenyl-methylcarbammat,
- N-Hydroxy-3-oxo-butrylanilid,
- N-Hydroxy-4-cyanoacetanilid,
- N-Hydroxy-4-methoxyacetanilid,
- 10 N-Hydroxyphenacetin,
- N-Hydroxy-2,3-dimethylacetanilid,
- N-Hydroxy-2-methylacetanilid,
- N-Hydroxy-4-methylacetanilid,
- 1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on,
- 15 N,N'-Dihydroxy-N,N'-diacetyl-1,3-phenylendiamin,
- N,N'-Dihydroxy-bernsteinsäuredianilid,
- N,N'-Dihydroxy-maleinsäuredianilid,
- N,N'-Dihydroxy-oxalsäuredianilid,
- N,N'-Dihydroxyphosphorsäuredianilid,
- 20 N-Acetoxyacetanilid,
- N-Hydroxymethyloxalylanilid,
- N-Hydroxymaleinsäuremonoanilid,

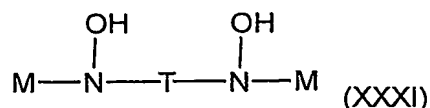
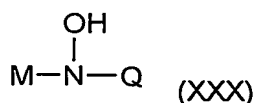
wobei folgende Mediatoren bevorzugt sind:

- 25 N-Hydroxyacetanilid,
- N-Hydroxyformanilid,
- N-Hydroxy-N-phenyl-methylcarbammat,
- N-Hydroxy-2-methylacetanilid,
- 30 N-Hydroxy-4-methylacetanilid,
- 1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on sowie
- N- Acetoxyacetanilid.

Desweiteren vorzugsweise eingesetzte Mediatoren sind

- 35 Verbindungen aus der Gruppe der N-Alkyl-N-Hydroxy-Amide, wobei

Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXX) oder (XXXI) sowie deren Salze, Ether oder Ester, bevorzugt Verwendung finden:



wobei

M gleich oder verschieden ist und einbindiger linearer oder verzweigter oder cyclischer oder polycyclischer gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1-24 C-Atomen bedeutet, wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R<sup>67</sup>, mit R<sup>67</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Mercapto-, Cyano-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Hydroxylamino-, Phenyl-, Benzoyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Hydroxylamino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R<sup>67</sup> substituiert sein können, und wobei die C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest R<sup>67</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein können, substituiert sein kann und nicht  $\alpha$ -ständige Methylengruppen durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können,

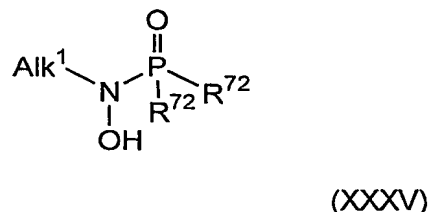
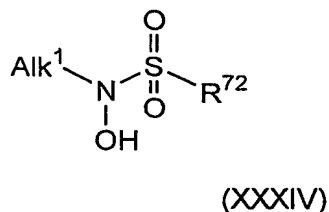
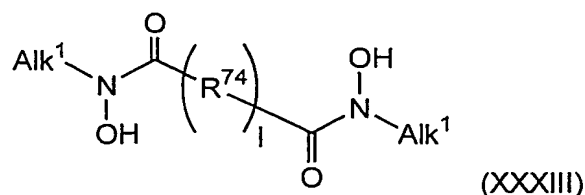
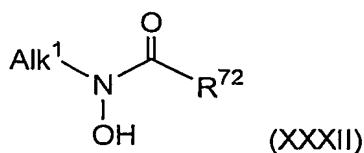
Q einen in amidischer Form vorliegenden einbindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe aliphatischer oder ein- oder zweikerniger aromatischer oder ein- oder zweikerniger heteroaromatischer Carbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester oder Diester der Phosphorsäure bedeutet,

T einen in amidischer Form vorliegenden zweibindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe aliphatischer ein- oder zweikerniger aromatischer oder ein- oder zweikerniger heteroaromatischer Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure bedeutet,

wobei die Alkylreste der in amidischer Form vorliegenden aliphatischen Säuren Q und T linear oder verzweigt und/oder cyclisch und/oder polycyclisch gesättigt oder ungesättigt sein können, 0-24 Kohlenstoffatome beinhalten und nicht substituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest  $R^{68}$ , mit  $R^{68}$  gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Mercapto-, Cyano-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- $C_1-C_5$ -Alkyl-,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1-C_5$ -Alkoxy-,  $C_1-C_{10}$ -Carbonyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^{67}$  substituiert sein können und wobei die Aryl- $C_1-C_5$ -Alkyl-,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1-C_5$ -Alkoxy- und  $C_1-C_{10}$ -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest  $R^{67}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, substituiert sein können,

und wobei die Aryl- und Heteroarylreste der in amidischer Form vorliegenden aromatischen oder heteroaromatischen Säuren Q und T durch einen oder mehrere Reste  $R^{68}$ , die gleich oder verschieden sind, substituiert sein können.

Besonders bevorzugte Mediatoren aus der Gruppe der N-Alkyl-N-Hydroxy-Amide sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXII), (XXXIII), (XXXIV) oder (XXXV)



sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

- 5 Alk<sup>1</sup> gleich oder verschieden ist und einbindiger linearer oder verzweigter oder cyclischer oder polycyclischer gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1-10 C-Atomen bedeutet, wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R<sup>70</sup>, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus der Gruppe Hydroxy-,
- 10 Formyl-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Hydroxylamino-, Phenyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy- und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-Reste, substituiert sein kann, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl-, Amino-, Hydroxylamino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R<sup>71</sup>, mit R<sup>71</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest. Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-
- 20 Alkylcarbonylrest, substituiert sein können und wobei die C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy- und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest R<sup>71</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein können, und nicht α-ständige Methylengruppen durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf.
- 25 einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können,

- R<sup>72</sup> gleiche oder verschiedene einbindige Reste ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff-, Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl-, Thienyl-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonylrest bedeutet, wobei die Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- und Thienylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R<sup>27</sup> substituiert sein können und die Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest R<sup>73</sup>, mit R<sup>73</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl- und C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-Rest, ein- oder mehrfach substituiert sein können,
- R<sup>74</sup> zweibindige Reste ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-, Pyridylen-, Thienylen-, Furylen-, Pyrrolylen-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylendioxy-Rest bedeutet, wobei die Phenylen-, Pyridylen-, Thienylen-, Furylen-, Pyrrolylen- unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R<sup>73</sup> substituiert sein können und die Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylendioxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R<sup>73</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein können, und
- l 0 oder 1 bedeutet.

Als Mediatoren aus der Gruppe der N-Alkyl-N-Hydroxy-Amide sind insbesondere solche Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXII) bis (XXXV) bevorzugt, bei denen

- Alk<sup>1</sup> gleich oder verschieden ist und einbindiger linearer oder verzweigter oder cyclischer gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1-10 C-Atomen bedeutet, wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R<sup>70</sup>, die gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe Hydroxy-, Carbamoyl-,



Carboxy-, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Amino-, Phenyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Carbonyl-Rest, substituiert sein kann, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert  
5 oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R<sup>71</sup>, mit R<sup>71</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy- und C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylcarbonylrest, substituiert  
10 sein können und die C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkox- und C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt und mit einem Rest R<sup>71</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein können,

R<sup>72</sup> gleiche oder verschiedene einbindige Reste ausgewählt aus  
15 der Gruppe Wasserstoff-, Phenyl-, Furyl-, Aryl- C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonylrest bedeutet, wobei die Phenyl- und Furylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R<sup>73</sup>, mit R<sup>73</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Carboxyrest, Ester oder Salz des  
20 Carboxyrests, Carbamoyl-, Phenyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl- und C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxyrest, substituiert sein können und die Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy- und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und  
mit einem Rest R<sup>73</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein können,

25

R<sup>74</sup> zweibindiger Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-, Furylen-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkylen-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylendioxy-Rest bedeutet, wobei die Phenylen- und Furanylenreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem  
30 Rest R<sup>73</sup> substituiert sein können und die Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylendioxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R<sup>73</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein können, und

35 1 0 oder 1 bedeutet.

Beispiele für die als Mediatoren einsetzbaren Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXII) bis (XXXV) sind:

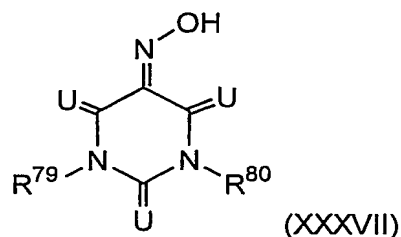
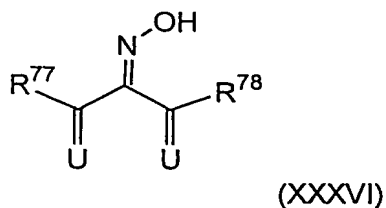
- N-Hydroxy-N-methyl-benzoesäureamid,
- 5 N-Hydroxy-N-methyl-benzolsulfonsäureamid,
- N-Hydroxy-N-methyl-p-toluolsulfonsäureamid,
- N-Hydroxy-N-methyl-furan-2-carbonsäureamid,
- N-Hydroxy-N-methyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
- N,N-Dihydroxy-N,N-dimethyl-phthalsäurediamid,
- 10 N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-isophthalsäurediamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-terephthalsäurediamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-furan-3,4-dicarbonssäurediamid,
- N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzoesäureamid,
- 15 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzolsulfonsäureamid,
- N-Hydroxy-N-tert.-butyl-p-toluolsulfonsäureamid,
- N-Hydroxy-N-tert.-butyl-furan-2-carbonsäureamid,
- N-Hydroxy-N-tert.-butyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-phthalsäurediamid,
- 20 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-isophthalsäurediamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-terephthalsäurediamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-benzol-1,3-
- disulfonsäurediamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-furan-3,4-
- 25 dicarbonssäurediamid,
- N-Hydroxy-N-cyclohexyl-benzoesäureamid,
- N-Hydroxy-N-cyclohexyl-benzolsulfonsäureamid,
- N-Hydroxy-N-cyclohexyl-p-toluolsulfonsäureamid,
- N-Hydroxy-N-cyclohexyl-furan-2-carbonsäureamid,
- 30 N-Hydroxy-N-cyclohexyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-phthalsäurediamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-isophthalsäurediamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-terephthalsäurediamid,
- N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-benzol-1,3-
- 35 disulfonsäurediamid,

- N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-furan-3,4-dicarbonsäure-diamid,  
 N-Hydroxy-N-isopropyl-benzoesäureamid,  
 N-Hydroxy-N-isopropylbenzol-sulfonsäureamid,  
 5 N-Hydroxy-N-isopropyl-p-toluolsulfonsäureamid,  
 N-Hydroxy-N-isopropyl-furan-2-carbonsäureamid,  
 N-Hydroxy-N-isopropyl-thiophen-2-carbon-säureamid,  
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-phthalsäurediamid,  
 N,N'-Di-hydroxy-N,N'-diisopropyl-isophthalsäurediamid,  
 10 N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-terephthal-säurediamid,  
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,  
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-furan-3,4-dicarbonsäurediamid,  
 N-Hydroxy-N-methylacetamid,  
 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acetamid,  
 15 N-Hydroxy-N-isopropyl-acetamid,  
 N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acetamid,  
 N-Hydroxy-N-methyl-pivalinsäureamid  
 N-Hydroxy-N-isopropyl-pivalinsäureamid,  
 N-Hydroxy-N-methylacrylamid,  
 20 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acrylamid,  
 N-Hydroxy-N-isopropyl-acrylamid,  
 N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acrylamid,  
 N-Hydroxy-N-methyl-methansulfonamid,  
 N-Hydroxy-N-isopropyl-methansulfonamid,  
 25 N-Hydroxy-N-isopropyl-methylcarbamid,  
 N-Hydroxy-N-methyl-3-oxo-buttersäureamid,  
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-dibenzoyl-ethylendiamin,  
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethylbismsteinsäurediamid,  
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-maleinsäurediamid,  
 30 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-maleinsäuremonoamid,  
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-oxalsäurediamid,  
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-phosphorsäurediamid.

Bevorzugt eingesetzte Mediatoren aus der Gruppe der N-Alkyl-N-  
 35 Hydroxy-Amide sind:

- N-Hydroxy-N-methyl-benzoesäureamid,  
N-Hydroxy-N-methyl-benzolsulfonsäureamid,  
N-Hydroxy-N-methyl-p-toluolsulfon-säureamid,  
5 N-Hydroxy-N-methyl-furan-2-carbonsäureamid,  
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-phthalsäurediamid,  
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-terephthalsäurediamid,  
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,  
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzoesäureamid,  
10 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzolsulfonsäureamid,  
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-p-toluolsulfonsäureamid,  
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-furan-2-carbonsäureamid,  
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-terephthalsäurediamid,  
N-Hydroxy-N-isopropyl-benzoesäureamid,  
15 N-Hydroxy-N-isopropyl-p-toluolsulfon-säureamid,  
N-Hydroxy-N-isopropyl-furan-2-carbonsäureamid,  
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-terephthal-säurediamid,  
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,  
N-Hydroxy-N-methyl-acetamid,  
20 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acetamid,  
N-Hydroxy-N-isopropyl-acetamid,  
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acetamid,  
N-Hydroxy-N-methyl-pivalinsäureamid,  
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acrylamid,  
25 N-Hydroxy-N-isopropyl-acrylamid,  
N-Hydroxy-N-methyl-3-oxo-buttersäureamid,  
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dibenzoyl-ethylendiamin,  
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-maleinsäurediamid,  
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-maleinsäuremonoamid,  
30 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-oxalsäurediamid.

Der Mediator kann ferner vorzugsweise ausgewählt sein aus der Gruppe der Oxime der allgemeinen Formeln (XXXVI) und (XXXVII)



sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

- 5 U gleich oder verschieden ist und O, S, oder  $\text{NR}^{75}$ , mit  $\text{R}^{75}$  gleich Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-, Phospho-,
- 10 Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests, bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $\text{R}^{76}$ , mit  $\text{R}^{76}$  gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester
- 15 oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxyrest, substituiert sein können und die Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $\text{R}^{76}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können,

die Reste  $\text{R}^{77}$  und  $\text{R}^{78}$  gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest und Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder

25 die für  $\text{R}^{75}$  genannten Bedeutungen haben, oder zu einem Ring  $[-\text{CR}^{81}\text{R}^{82}-]_m$ , mit m gleich 2, 3 oder 4 sowie  $\text{R}^{81}$  und  $\text{R}^{82}$  gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests oder mit den für  $\text{R}^{75}$  genannten Bedeutungen, verknüpft sind, und

30

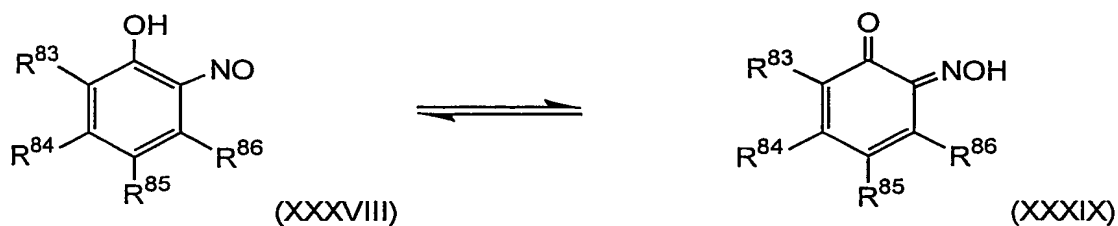
$\text{R}^{79}$  und  $\text{R}^{80}$  die für  $\text{R}^{75}$  genannten Bedeutungen haben.

Als Mediatoren aus der Gruppe der Oxime sind besonders bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXVI), bei denen U die Bedeutung von O oder S besitzt und die übrigen Reste die vorstehend genannten Bedeutungen haben. Ein Beispiel  
 5 für eine solche Verbindung ist 2-Hydroxyiminomalonsäure-dimethylester.

Als Mediatoren aus der Gruppe der Oxime sind weiterhin besonders bevorzugt Isonitrosoderivate von cyclischen Ureiden  
 10 der allgemeinen Formel (XXXVII). Beispiele für solche Verbindungen sind 1-Methylviolursäure, 1,3-Dimethylviolursäure, Thioviolursäure, Alloxan-4,5-dioxim.

Als Mediator aus der Gruppe der Oxime insbesondere bevorzugt  
 15 ist Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) und/oder dessen Ester, Ether oder Salze.

Der Mediator kann ferner vorzugsweise ausgewählt sein aus der Gruppe vicinal nitrososubstituierter aromatischer Alkohole der  
 20 allgemeinen Formeln (XXXVIII) oder (XXXIX)



sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

25 R<sup>83</sup> bis R<sup>86</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff-, Halogen-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Cyano-, Amino-,  
 30 Phenyl-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeuten, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und

Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^{87}$ , mit  $R^{87}$  gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxyrest, substituiert sein können und die Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $R^{67}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können,

oder die Reste  $R^{83}$  bis  $R^{86}$  paarweise zu einem Ring  $[-CR^{88}R^{89}-]_i$ , mit  $i$  in der oben genannten Bedeutung, verknüpft sind, oder zu einem Ring  $[-CR^{90}=CR^{91}-]_k$ , mit  $k$  in der oben genannten Bedeutung, verknüpft sind, wobei  $R^{88}$ ,  $R^{89}$ ,  $R^{90}$  und  $R^{91}$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^{83}$  bis  $R^{86}$  genannten Bedeutungen haben.

Unter aromatischen Alkoholen sind vorzugsweise Phenole oder höherkondensierte Derivate des Phenols zu verstehen. Als Mediatoren aus der Gruppe der vicinal nitrososubstituierter aromatischer Alkohole bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXVIII) oder (XXXIX), deren Synthese sich auf die Nitrosierung substituierter Phenole zurückführen läßt. Beispiele für solche Verbindungen sind:

- 2-Nitrosophenol,
- 3-Methyl-6-nitrosophenol,
- 2-Methyl-6-nitrosophenol,
- 4-Methyl-6-nitrosophenol,
- 3-Ethyl-6-nitrosophenol,
- 2-Ethyl-6-nitrosophenol,
- 4-Ethyl-6-nitrosophenol,
- 4-Isopropyl-6-nitrosophenol,
- 4-tert.-Butyl-6-nitrosophenol,
- 2-Phenyl-6-nitrosophenol,
- 2-Benzyl-6-nitrosophenol,

- 4-Benzyl-6-nitrosophenol,  
2-Hydroxy-3-nitrosobenzylalkohol,  
2-Hydroxy-3-nitrosobenzoessäure,  
4-Hydroxy-3-nitrosobenzoessäure,  
5 2-Metboxy-6-nitrosophenol,  
3,4-Dimetbyl-6-nitrosophenol,  
2,4-Dimetbyl-6-nitrosophenol,  
3,5-Dimethyl-6-nitrosophenol,  
2,5-Dimethyl-6-nitrosophenol,  
10 2-Nitrosoresorcin,  
4-Nitrosoresorcin,  
2-Nitrosoorcin,  
2-Nitrosophloroglucin,  
4-Nitrosopyrogallol,  
15 4-Nitroso-3-hydroxyanilin und  
4-Nitro-2-nitrosophenol.

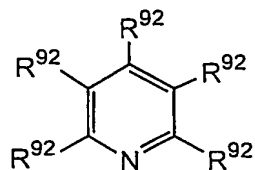
Als Mediatoren aus der Gruppe der vicinal nitrososubstituierter aromatischer Alkohole sind weiterhin bevorzugt o-

- 20 Nitrosoderivate höher kondensierter aromatischer Alkohole.  
Beispiele für solche Verbindungen sind  
2-Nitroso-1-naphthol,  
1-Methyl-3-nitroso-2-naphthol und  
9-Hydroxy-10-nitroso-phenanthren.

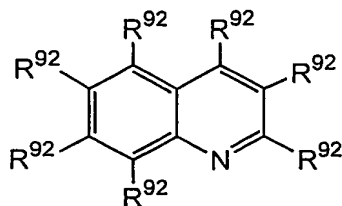
25

- Der Mediator kann ferner vorzugsweise ausgewählt sein aus der Gruppe der Hydroxypyridin-, Aminopyridin-, Hydroxychinolin-, Aminochinolin-, Hydroxyisochinolin-, Aminoisochinolin-Derivate mit zu den Hydroxy- oder Aminogruppen ortho- oder para-  
30 ständigen Nitroso- oder Mercaptosubstituenten, Tautomere der genannten Verbindungen sowie deren Salze, Ether und Ester.  
Bevorzugte Mediatoren aus der geannnten Gruppe sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XL), (XLI) oder (XLII)

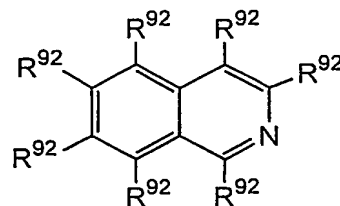




(XL)



(XLI)



(XLII)

sowie Tautomere, Salze, Ether oder Ester der genannten

5 Verbindungen, wobei in den Formeln (XL), (XLI) oder (XLII) zwei zueinander ortho- oder para- ständige Reste  $R^{92}$  Hydroxy- und Nitroso- oder Hydroxy- und Mercapto- oder Nitroso- und Aminoreste bedeuten,

10 die übrigen Reste  $R^{92}$  gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff-, Halogen-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester und Salz des Carboxyrests, Sulfonoreste, Ester und Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-,  
 15 ,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester und Salz des Phosphonooxyrests, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^{93}$ , mit  $R^{93}$  gleich oder verschieden und  
 ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxyrest oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkylcarbonylrest, substituiert sein können und die Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  
 25 ,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $R^{73}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können,

30 und je zwei Reste  $R^{92}$ , oder zwei Reste  $R^{93}$ , oder  $R^{92}$  und  $R^{93}$  paarweise über eine Brücke  $[-CR^{94}R^{95}-]_i$ , mit  $i$  in der oben genannten Bedeutung, verknüpft sein können, eine oder mehrere

nicht benachbarte Gruppen  $-\text{CR}^{94}\text{R}^{95}-$  durch Sauerstoff, Schwefel oder einen ggf. mit einem  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl-substituierten Iminorest ersetzt sein können, und zwei benachbarte Gruppen  $-\text{CR}^{94}\text{R}^{95}-$  durch eine Gruppe  $[-\text{CR}^{94}=\text{CR}^{95}-]$  ersetzt sein können, wobei  $\text{R}^{94}$  und  $\text{R}^{95}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Phenyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxyrest oder  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylcarbonylrest bedeuten.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XL) oder (XLI) sowie deren Tautomere, Salze, Ether oder Ester, wobei in den Formeln (XL) und (XLI) besonders bevorzugt zwei zueinander ortho-ständige Reste  $\text{R}^{92}$  Hydroxy- und Nitrosoest oder Hydroxy- und Mercaptoest oder Nitrosoest- und Aminorest bedeuten und die übrigen Reste  $\text{R}^{92}$  gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff-, Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester und Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester und Salz des Sulfonorests, Sulfarnoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ - Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphono-oxyrest, Ester und Salz des Phosphonooxyrests, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $\text{R}^{93}$  substituiert sein können und die Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $\text{R}^{93}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei  $\text{R}^{93}$  die bereits genannten Bedeutungen hat und je zwei Reste  $\text{R}^{93}$  paarweise über eine Brücke  $[-\text{CR}^{94}\text{R}^{95}-]_i$ , mit  $i$  in der oben genannten Bedeutung, verknüpft sein können und  $\text{R}^{94}$  und  $\text{R}^{95}$  die bereits genannten Bedeutungen haben und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen  $-\text{CR}^{94}\text{R}^{95}-$  durch Sauerstoff oder einen ggf. mit  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl- substituierten Iminorest ersetzt sein können.

Beispiele für als Mediator verwendbare Verbindungen der allgemeinen Formel (XL), (XLI) oder (XLII) sind

- 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
  - 2,3-Dihydroxy-4-nitrosopyridin,
  - 5 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure,
  - 2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
  - 3-Hydroxy-2-mercaptopyridin,
  - 2-Hydroxy-3-mercaptopyridin,
  - 2,6-Diamino-3-nitrosopyridin,
  - 10 2,6-Diamino-3-nitroso-pyridin-4-carbonsäure,
  - 2-Hydroxy-3-nitrosopyridin,
  - 3-Hydroxy-2-nitrosopyridin,
  - 2-Mercapto-3-nitrosopyridin,
  - 3-Mercapto-2-nitrosopyridin,
  - 15 2-Amino-3-nitrosopyridin,
  - 3-Amino-2-nitrosopyridin,
  - 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin,
  - 8-Hydroxy-5-nitrosochinolin,
  - 2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin,
  - 20 3-Hydroxy-4-nitrosoisochinolin,
  - 4-Hydroxy-3-nitrosoisochinolin,
  - 8-Hydroxy-5-nitrosoisochinolin
  - sowie Tautomere dieser Verbindungen.
- 25 Als Mediatoren der allgemeinen Formel (XL), (XLI) oder (XLII) sind bevorzugt
- 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
  - 2,6-Diamino-3-nitrosopyridin,
  - 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure,
  - 30 2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
  - 2-Hydroxy-3-mercaptopyridin,
  - 2-Mercapto-3-pyridinol,
  - 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin,
  - 8-Hydroxy-5-nitrosochinolin,
  - 35 2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin

sowie Tautomere dieser Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugte Mediatoren sind

- 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),  
5 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
PIPO (polymer immobilised piperidinyloxyl),  
10 N-Hydroxyphthalimid,  
1-Hydroxy-1H-benzotriazol,  
Violursäure,  
N-Hydroxyacetanilid  
sowie deren oben angeführte Derivate.

15

Am meisten bevorzugt sind

- 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),  
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
20 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
PIPO (polymer immobilised piperidinyloxyl),  
3-Amino-N-hydroxyphthalimid,  
4-Amino-N-hydroxyphthalimid,  
25 N-Hydroxyphthalimid,  
3-Hydroxy-N-hydroxyphthalimid,  
3-Methoxy-N-hydroxyphthalimid,  
3,4-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,  
4,5-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,  
30 3,6-Dihydroxy-N-hydroxyphthalimid,  
3,6-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,  
3-Methyl-N-hydroxyphthalimid,  
4-Methyl-N-hydroxyphthalimid,  
3,4-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,  
35 3,5-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,

3,6-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,  
 3-Isopropyl-6-methyl-N-hydroxyphthalimid,  
 3-Nitro-N-hydroxyphthalimid,  
 4-Nitro-N-hydroxyphthalimid,  
 5 1-Hydroxy-1H-benzotriazol,  
 Violursäure,  
 N-Hydroxyacetanilid,  
 3-Nitrosochinolin-2,4-diol,  
 2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,  
 10 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,  
 2,4,-Dinitroso-1,3-dihydroxybenzol,  
 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure und  
 1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure.

15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die aktive Oxonium-Spezies des Mediators in situ durch das Oxidationsmittel erzeugt und nicht isoliert.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Mediator  
 20 vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 100 Mol-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Mol-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 5 Mol-%, bezogen auf die molare Menge der in den eingesetzten Organosiliciumverbindungen enthaltenen Carbinolgruppen, verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit einem oder mehreren der beschriebenen Mediatoren, bevorzugt mit einem oder zwei Mediatoren, besonders bevorzugt mit einem Mediator durchgeführt werden. Der Mediator kann in einer organischen oder wässrigen  
 30 Phase gelöst oder in geträgerter Form als eigenständige Phase eingesetzt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird aus dem Mediator die entsprechende, aktive Oxoammonium-Spezies in situ durch das  
 35 Oxidationsmittel erzeugt und nicht isoliert. In einer

besonderen Ausführungsform kann der Mediator aber auch in einer separaten, vorgelagerten Oxidationsreaktion in die aktive Oxoammonium-Spezies überführt, isoliert und equimolar, bezogen auf die in den eingesetzten Organosiliciumverbindungen  
5 enthaltenen Carbinolgruppen, eingesetzt werden.

Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Luft, Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, Perborate oder Persulfate, organische oder anorganische Persäuren, Salze und  
10 Derivate der Persäuren, Chlor, Brom, Iod, unterhalogenige Säuren sowie deren Salze, z. B. in Form von Bleichlauge, halogenige Säuren sowie deren Salze, Halogensäuren sowie deren Salze,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , N-Chlorverbindungen eingesetzt.

Oxidationsmittel können beispielsweise aber auch Metalloxide  
15 oder Anoden von Elektrolysezellen sein. Des weiteren kann das verwendete Oxidationsmittel auch in situ, z. B. elektrochemisch, durch Hydrolyse, wie beispielsweise durch Hydrolyse von N-Chlorverbindungen, oder durch Redoxreaktionen, wie beispielsweise bei Hypochlorit- oder Hypobromitlösungen  
20 durch Disproportionierung von Chlor bzw. Brom in alkalischer Lösung, oder wie beispielsweise bei der Redoxreaktion zwischen Hypochlorit und Bromid, die zur Bildung von Hypobromit führt, erzeugt werden.

25 Bei salzartigen Oxidationsmitteln sind als Gegenionen Natrium, Kalium, Calcium, Ammonium oder Tetraalkylammonium bevorzugt.

Die Oxidationsmittel können einzeln oder im Gemisch, gegebenenfalls jeweils in Kombination mit Enzymen, eingesetzt  
30 werden.

Im Sinne der Erfindung umfasst der Begriff Enzym auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Enzymen. Als Enzym können im erfindungsgemäßen  
35 Mehrkomponentensystem vorzugsweise Oxidoreduktasen der Klassen

1.1.1 bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklatur, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24-154) eingesetzt werden.

5

Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden genannten Klassen eingesetzt:

Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf primäre, sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen  
10 und die als Akzeptoren  $\text{NAD}^+$  oder  $\text{NADP}^+$  (Subklasse 1.1.1), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.1.3), Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99).

Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der  
15 Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die Enzyme der Klasse 1.1.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose: quinone-1-oxidoreduktase (1.1.5.1).

20

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse umfaßt solche Enzyme, die Aldehyde zu den korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die Akzeptoren können  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.2.1), Cytochrome (1.2.2),  
25 Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein.

Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit Sauerstoff als Akzeptor.

30

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.3. In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf CH-CH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.3.1), Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone oder

verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99).

Besonders bevorzugt ist die Bilirubinoxidase (1.3.3.5).

- 5 Ebenfalls besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinonen etc. als Akzeptor.

- 10 Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.4, die auf CH-NH<sub>2</sub>-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD<sup>+</sup>, NADP<sup>+</sup> (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99)

- 15 Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

- 20 Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.5, die auf CH-NH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD<sup>+</sup>, NADP<sup>+</sup> (1.5.1), Sauerstoff (1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99).

- 25 Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

- Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.6, die auf NADH oder NADPH wirken. Die Akzeptoren sind hier NADP<sup>+</sup> (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5), NO<sub>2</sub>-Gruppen (1.6.6), und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere  
30 Akzeptoren (1.6.99).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.



Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere NO<sub>2</sub>-Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff (O<sub>2</sub>) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99) haben.

5 Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.8, die auf  
10 Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren NAD<sup>+</sup>, NADP<sup>+</sup> (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-Schwefel- Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben.

15 Besonders bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf  
20 Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff (O<sub>2</sub>) (1.9.3), NO<sub>2</sub>-Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben.

Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).

25 Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.12, die auf Wasserstoff als Donor wirken. Die Akzeptoren sind NAD<sup>+</sup> oder NADP<sup>+</sup> (1.12.1) oder andere (1.12.99).

30 Desweiteren bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxygenasen).

Weiterhin sind bevorzugte Enzyme die der Klasse 1.15 , die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken. Besonders bevorzugt  
35 ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.1.1).

Weiterhin sind bevorzugt Enzyme der Klasse 1.16. Als Akzeptoren wirken  $\text{NAD}^+$  oder  $\text{NADP}^+$  (1.16.1) oder Sauerstoff( $\text{O}_2$ ) (1.16.3).

- 5 Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferroxidase, z. B. Ceruloplasmin).

Weiterhin bevorzugte Enzyme sind diejenigen, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die zu  $-\text{CHOH}-$  oxidiert werden),  
10 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19 (Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor), und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

- Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11,  
15 die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen.

Besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C-peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxydase (1.11.1.7), die  
20 Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid-Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), die Mangan-Peroxidase (1.12.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase,  
25 Ligninperoxidase) (1.11.1.14).

- Ganz besonders bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandten Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren  
30 fungieren  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99).

Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) als Akzeptor besonders bevorzugt. Von den  
35 Enzymen dieser Klasse sind die Enzyme Catechol Oxidase

(Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), o-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase ) ( 1.10.3.2) insbesondere  
5 bevorzugt sind.

Die genannten Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen,  
10 Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymproduzenten denkbar, vor allem Zellkulturen. Für die insbesondere  
15 bevorzugten Enzyme, wie die aus der Gruppe 1.11.1 vor allem aber 1.10.3 und insbesondere zur Produktion von Laccasen werden beispielsweise Weißfäulepilze wie Pleurotus, Phlebia und Trametes verwendet.

20 Die verwendeten Oxidationsmittel werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1 M bis zu ihrer jeweiligen Sättigungskonzentration eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Oxidationsmittel  
25 vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 200 Mol%, bevorzugt 1 bis 150 Mol%, besonders bevorzugt 10 bis 125 Mol% bezogen auf die molare Menge der in den eingesetzten Organosiliciumverbindungen enthaltenen Carbinolgruppen, verwendet.

30 Unter den als Oxidationsmittel eingesetzten Metalloxiden werden solche mit einer Löslichkeit unter 1 g/L im Reaktionsmedium bevorzugt. Bevorzugt sind Bismut(III)oxid, Iridium(III)oxid, Cer(IV)oxid, Cobalt(II)oxid, Cobalt(III)oxid, Eisen(III)oxid, Mangan(IV)oxid, Zinn(IV)oxid, Niob(V)oxid, Antimon(V)oxid,

Indium(III)oxid, Quecksilber(II)oxid, Blei(IV)oxid,  
Silber(I)oxid, Cu(II)oxid, Palladium(II)oxid.

Besonders bevorzugt werden Blei(IV)oxid, Mangan(IV)oxid,  
5 Silber(I)oxid, Cu(II)oxid und Palladium(II)oxid.

Die Elektroden der zur Oxidation verwendeten Elektrolysezellen  
können gleich oder verschieden sein. Sie bestehen vorzugsweise  
aus Kohlenstoff, Eisen, Blei, Bleidioxid, Kupfer, Nickel, Zink,  
10 Cadmium, Quecksilber, Tantal, Titan, Silber, Platin,  
platinisiertem Platin, Palladium, Rhodium, Gold oder Legierungen  
aus den genannten Verbindungen.

Besonders bevorzugt sind Edelstähle, Tantal, Titan, Rhodium,  
15 Platin oder Gold. Ganz besonders bevorzugt bestehen die  
Elektroden aus Edelstahl, wobei wiederum Edelstähle der Gruppe  
1.4xxx (nach DIN 17850) bevorzugt sind.

Die Elektroden können gegebenenfalls durch Bedampfen, Sputtern,  
20 Galvanisieren oder ähnliche Verfahren mit anderen Stoffen  
überzogen worden sein. Die Oberfläche der Elektroden kann durch  
geeignete Verfahren vergrößert worden sein, z. B. durch  
Schleifen, Polieren, Sandstrahlen, Ätzen oder Erodieren.

25 Weitere mögliche Zusätze sind Halogene, z. B. Brom, oder Salze,  
z. B. Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhalogenide oder -  
sulfate, -carbonate, -hydrogencarbonate, Phosphorsäure und  
deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder Kohlendioxid.  
Diese Zusätze können dem Oxidationsmittel bzw. der das  
30 Oxidationsmittel enthaltenden Phase oder der zu oxidierenden  
Carbinolgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindung bzw. der  
die zu oxidierende Carbinolgruppen aufweisende  
Organosiliciumverbindung enthaltenden Phase, ggf. gelöst,  
zugesetzt werden, oder ggf. in gelöster Form als weitere  
35 Komponente dem Reaktionsgemisch zugeführt werden.

Bei der Oxidation mit Hypochlorit ist beispielsweise der Zusatz von Brom oder Bromid in Mengen von 0,01 bis 100 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Menge Hypochlorit, bevorzugt. Besonders  
5 bevorzugt ist der Zusatz von Brom oder Bromid in Mengen zwischen 1 und 50 Mol-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem homogenen 1-Phasen- oder in einem 2- oder Mehrphasensystem durchgeführt  
10 werden, wobei ein 2-Phasen-Reaktionssystem bevorzugt ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein 2-Phasen-Reaktionssystem, bestehend aus einer flüssigen organosiliciumhaltigen Phase, welche die zu oxidierende,  
15 Carbinolgruppen aufweisende Organosiliciumverbindung und gegebenenfalls eines oder mehrere organische Lösungsmittel enthält, und einer flüssigen organosiliciumfreien, das Oxidationsmittel enthaltenden Phase.

20 Vorzugsweise handelt es sich bei der flüssigen organosiliciumfreien, das Oxidationsmittel enthaltenden Phase um eine wässrige Phase. Der pH-Wert der wässrigen Phase liegt vorzugsweise zwischen 4 und 14, besonders bevorzugt zwischen 6 und 12. Die Einstellung des gewünschten pH-Wertes erfolgt dabei  
25 vorzugsweise durch Zugabe eines Puffers, z. B. Natriumhydrogencarbonat, Dinatriumhydrogenphosphat oder Natriumdihydrogenphosphat, oder eines Puffergemisches oder einer Säure, z. B. Kohlendioxid, Phosphorsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, oder einer Base, z. B. NaOH.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in seiner bevorzugten Ausführungsform als 2-Phasen-Reaktionssystem sowohl mit als auch ohne zusätzliche Lösungsmittel durchgeführt werden, wobei die Durchführung ohne zusätzliche Lösungsmittel bevorzugt ist.

Als zusätzliche Lösungsmittel geeignet sind polare oder unpolare Lösungsmittel sowie beliebige Mischungen dieser Solventien untereinander oder mit Wasser. Als geeignete organische Lösungsmittel seien beispielhaft genannt lineare oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1-20 C-Atomen, zyklische gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5-20 C-Atomen, oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 5-20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere Wasserstoff-Atom(e) oder ein oder mehrere Kohlenstoff-Atom(e) durch Heteroatome ersetzt sein können.

Bevorzugt handelt es sich um lineare oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1-16 C-Atomen, zyklische gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5-16 C-Atomen, oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6-16 C-Atomen, wobei ein oder mehrere Wasserstoff-Atom(e) unabhängig voneinander durch F, Cl, Br, NO<sub>2</sub> oder CN ersetzt sein können, oder wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppe(n) unabhängig voneinander durch O, NH, C=O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, P=O ersetzt sein können, oder wobei eine oder mehrere CH-Gruppe(n) unabhängig voneinander durch N oder P ersetzt sein können, oder wobei quartäre Kohlenstoff-Atome durch Si ersetzt sein können.

Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Hexan, Petrolether, Cyclohexan, Dekalin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichloresthan, Chlorbenzol, Benzol, Toluol, 1-Chlor-Naphthalin, Ethylencarbonat, CO<sub>2</sub>, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydro-1,3-dimethyl-2(1H)-pyrimidinon (DMPU), Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), Dimethylsulfoxid (DMSO), Sulfolan, Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether,

Diethylenglycoldiethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Diisopropylketon und Polydimethylsiloxane.

Die zu oxidierende Carbinolgruppen aufweisende  
5 Organosiliciumverbindung kann in Konzentrationen zwischen 0,1 und 100 Gew.-%, bezogen auf die organische Lösung, bevorzugt zwischen 1 und 50 Gew.-% eingesetzt werden.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem 2-Phasen-  
10 Reaktionssystem durchgeführt, ist für eine quantitative Umsetzung der Carbinolgruppen eine intensive Durchmischung beider Reaktionsphasen zwecks Schaffung einer großen inneren Reaktionsoberfläche notwendig. Die intensive Durchmischung der Phasen kann entweder durch turbulente Strömung oder prinzipiell  
15 mit allen bekannten Mischsystemen, z. B. statischen Mischelementen oder -düsen, Rührer, Ultraschall, elektrischen, magnetischen oder elektromagnetischen Feldern usw., oder durch Kombinationen hiervon erzeugt werden. Eine Übersicht über die wichtigsten Ausführungsformen gibt z. B. „Ullmann's  
20 Encyclopedia of Industrial Chemistry“ (Vol. B2, 5. Auflage, VCH Weinheim, 1988, Seiten 24-1 bis 25-13 und 25-19 bis 25-21; Vol. B4, 5. Auflage, VCH Weinheim, 1992, Seite 561 bis 586).

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem 2-  
25 Phasen-Reaktionssystem derart durchgeführt, dass in der kontinuierlichen Phase eine durchschnittliche Teilchengröße von kleiner oder gleich 200 µm vorliegt.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Umsetzungen  
30 vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -100 und +150 °C, besonders bevorzugt zwischen -50 und +100 °C, und insbesondere bevorzugt zwischen -20 und +50 °C durchgeführt.

Die Reaktionszeiten betragen vorzugsweise 0,1 Sekunden bis 72  
35 Std., bevorzugt 1 Sekunde bis 24 Std., insbesondere bevorzugt 1

Sekunde bis 10 Std. und ganz besonders bevorzugt 1 Sekunde bis 5 Std.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich,  
5 halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich in dafür geeigneten  
Reaktorsystemen, wie z. B. Batch-Reaktor, Batch-Reaktor-  
Kaskade, Loop-Reaktor, Strömungsröhr, Röhrreaktor,  
Microreaktor, Kreiselpumpen und beliebige Kombinationen  
hiervon, durchgeführt werden. Eine Übersicht über die  
10 wichtigsten Ausführungsformen gibt z. B. „Ullmann's  
Encyclopedia of Industrial Chemistry" (Vol. B4, 5. Auflage, VCH  
Weinheim, 1992, Seite 87-120). Die Reaktion wird vorzugsweise  
kontinuierlich in einem 2-Phasen-Reaktionssystem durchgeführt.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren bietet gegenüber dem Stand der  
Technik eine Reihe von Vorteilen. Es ist präparativ einfach,  
ohne speziellen apparativen Aufwand zu realisieren sowie durch  
die niedrige Reaktionstemperatur und den katalytischen Einsatz  
der verwendeten Mediatoren kostengünstig und Ressourcen  
20 schonend. Durch die selektive und nahezu quantitative Oxidation  
der Carbinolgruppen werden selbst bei polymeren  
Polyorganosiloxanen und Organosiloxanharzen hervorragende  
Reaktionsausbeuten erhalten, die deutlich über den Ausbeuten  
der nach dem Stand der Technik beschriebenen Verfahren liegen.  
25 Des weiteren werden kaum Nebenprodukte gebildet, und die  
Reaktionsprodukte lassen sich sauber und auf einfache Art und  
Weise isolieren. Zusätzlich erlauben die verhältnismäßig  
milden Reaktionsbedingungen die Anwendung des erfindungsgemäßen  
Verfahrens auch bei Organosiliciumverbindungen mit  
30 empfindlichen Substituenten. Das Verfahren kann kontinuierlich  
und gegebenenfalls sogar ohne zusätzliche organische  
Lösungsmittel gearbeitet werden, was einen weiteren Vorteil  
hinsichtlich Kosten, Raum-Zeit-Ausbeute und nachhaltige  
Umweltverträglichkeit bedeutet.



Falls erwünscht, können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Organosiliciumverbindungen weiter modifiziert werden.

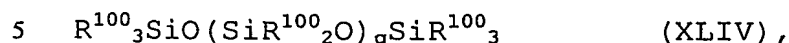
5 Handelt es sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Organosiliciumverbindungen um Verbindungen der Formel (I) mit  $a+b+c+d=4$ , d. h. Silane, können diese je nach Art des Substituenten X in dem Fachmann bekannter Weise alkoxyliert (X gleich Chloratom), zu Organopolysiloxanen hydrolysiert bzw.  
10 (co)kondensiert werden (X gleich Chloratom, Hydroxy-, Methoxy- oder Ethoxyrest), oder mit linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen sowie mit Silanolgruppenhaltigen Organosiloxanharzen cokondensiert werden (X gleich Chloratom, Hydroxy-, Methoxy- oder Ethoxyrest).

15 Handelt es sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Organosiliciumverbindungen um Verbindungen der Formel (I) mit  $a+b+c+d \leq 3$ , d. h. Organosiloxane, können diese in dem Fachmann bekannter Weise mit weiteren Organopolysiloxanen, bevorzugt  
20 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und  
Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und  
25 Monoorganosiloxaneinheiten, oder mit Silanolgruppenhaltigen Organosiloxanharzen equilibriert werden, wodurch beispielsweise die Einstellung des gewünschten Molekulargewichts sowie die gezielte Verteilung der Carbonylgruppen im Molekül und gegebenenfalls die Einführung weiterer Funktionalitäten  
30 ermöglicht wird.

Vorzugsweise werden als lineare, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Organopolysiloxane solche der Formel

35  $\text{HO}(\text{SiR}^{100}_2\text{O})_p\text{H}$  (XLIII),

als lineare, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxane solche der Formel

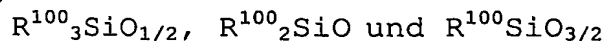


als cyclische Organopolysiloxane solche der Formel



10

als Mischpolymerisate solche aus Einheiten der Formel



15 und als Silanolgruppenhaltige Organosiloxanharze solche aus Einheiten der Formel

$[R^{100}_3SiO_{1/2}]$  und  $[SiO_{4/2}]$ , wobei diese noch zusätzliche Si-gebundene OH-Gruppen enthalten,

20

eingesetzt, wobei

$R^{100}$  jeweils gleich oder verschieden sein kann und eine für R

angegebene Bedeutung hat,

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000 ist,

25 q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000 ist und

r eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist.

Die Mengenverhältnisse der bei der gegebenenfalls durchgeführten Cokondensation oder Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxane und erfindungsgemäß hergestellten Organosiliciumverbindungen werden lediglich durch den gewünschten Anteil der Carbonylgruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Cokondensation oder Equilibrierung erzeugten Organosiliciumverbindung und durch die  
35 gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

Die gegebenenfalls nachträglich durchgeführten Alkoxylierungs-, Hydrolyse-, Kondensations-, Cokondensations- oder Equilibrierungsreaktionen werden auf dem Fachmann bekannte Art und Weise ausgeführt.

Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen zeichnen sich einerseits durch eine hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen und - dadurch bedingt - ein breites Reaktionsspektrum, sowie andererseits durch die für Carbonylgruppen typisch Empfänglichkeit für Redox-Prozesse aus. Die möglichen Anwendungsgebiete von Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen sind dementsprechend umfangreich.

Aufgrund der Reaktionsfreudigkeit von Carbonylgruppen mit O-, N- und S-Nucleophilen eignen sich Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen beispielsweise hervorragend zur permanenten Ausrüstung entsprechender Materialien, wie beispielsweise von Naturfasern (wie Wolle, Seide, Baumwolle, Keratinfasern), Cellulose und Cellulosefasern sowie deren Mischgewebe mit Kunstfasern wie Polypropylen-, Polyester- oder Polyamidfasern. Typische Ziel-Effekte sind beispielsweise weicher, fließender Griff, verbesserte Elastizität, antistatische Eigenschaften, niedrige Reibwerte, Oberflächenglätte, Glanz, Knittererholung, Farbechtheiten, Waschbeständigkeit, Hydrophilie, Weiterreissfestigkeit, verringerte Pillingneigung, "Easy-Care" und "Soil-Release" Eigenschaften, verbesserter Tragekomfort, hohe Beständigkeit der Ausrüstung gegenüber Wasch- und Pflegeprozessen, verbesserte industrielle Verarbeitbarkeit, z.B. hinsichtlich Verarbeitungs- und Produktionsgeschwindigkeit.

Weiterhin eignen sich Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen als Hilfsstoff bei der Ledergerbung und -zurichtung, sowie für die Leimung und

Oberflächenveredelung von Papier. Auch können Carbonylreste-  
aufweisende Organosiliciumverbindungen als Additive in  
Beschichtungen und Lacken Einsatz finden, wo sie z. B. zur  
Verringerung der Oberflächenrauigkeit und somit zu einer  
5 Verringerung des Gleitwiderstands des Lacks führen.

Andere Anwendungsmöglichkeiten sind die Verwendung von  
Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen als  
Zusatz in kosmetischen Formulierungen, beispielsweise in  
10 Hautpflegemitteln, als Konditionierer in Haarwaschmitteln oder  
zum reversiblen Verankern von Duftstoffen in der Polymermatrix  
zum Erzielen von slow-release-Eigenschaften, als  
Bautenschutzmittel sowie als oberflächenaktive Mittel, wie z.  
B. Detergentien, Tenside, Emulgatoren, Entschäumer und  
15 Schaumstabilisatoren.

Darüber hinaus können Carbonylreste-aufweisende  
Organosiliciumverbindungen als Radikalüberträger zur Steuerung  
radikalischer Polymerisationsprozesse, als chemischer Baustein,  
20 wie z. B. für die Herstellung von Kunststoffen oder Harzen,  
sowie als Intermediat für weitere Synthesen eingesetzt werden.  
So lassen sich die Aldehyd- und Ketongruppen nach dem Fachmann  
bekannten Methoden der Carbonylgruppenchemie beliebig  
weitermodifizieren, wie z.B. durch (Halb-)Acetalisierung,  
25 Oxidation, Reduktion, Umsetzung mit Aminen zu Iminen und  
Schiff-Basen, Oxim-, Hydrazone oder Semicarbazon-Bildung,  
Umsetzung mit CH-aciden Verbindungen bzw. Verwendung als CH-  
acide Reaktionskomponente.

30 Die folgenden Verfahrens-Beispiele erläutern die Erfindung.

**Beispiel 1:**

121 g eines 3-Hydroxypropyl-dimethylsilyl-terminierten  
Polydimethylsiloxans mit einem OH-Gehalt von 3,2 % in 400 ml  
35 Methylenchlorid, 1,90 g (11 mmol) 4-Hydroxy-TEMPO, 50 ml

gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung und 2,27 g (22 mmol) Natriumbromid wurden auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter starkem Rühren mit einem Ankerrührer (2000 U/min; Rührwerk RZR der Fa. Heidolph) und guter Kühlung innerhalb von 200 s mit 177 g technischer Bleichlauge (Gehalt ca. 1,8 M, pH 9,5 wurde durch Zugabe von 2 N Schwefelsäure eingestellt) versetzt. Dabei bildete sich eine suspensionsartig weiße Mischung, in welcher die Siliconöltröpfchen mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 100 bis 150  $\mu\text{m}$  in der kontinuierlichen wässrigen Phase dispergiert waren. Nach ca. 5 min. wurden die Phasen getrennt und die das Produkt enthaltende organische Phase NMR-spektroskopisch untersucht. Ausbeute (Standardanalyse): 96 % Si-gebundene 2-Formylethyl-Gruppen, 4 % nicht umgesetzte Hydroxpropyl-Gruppen.

15

**Vergleichsversuch zu Beispiel 1:**

Beispiel 1 wurde analog wiederholt, mit dem Unterschied, dass statt des Anker- oder Propellerrührers ein Magnetrührer (IKAMAG<sup>®</sup> RCT der Fa. IKA Labortechnik) mit zylindrischem Magnetrührstäbchen (L: 25 mm) zum Einsatz kam und mit 1000 U/min gerührt wurde. Die sich bildende Dispersion ist deutlich grobteiliger und weist eine durchschnittliche Partikelgröße der Siliconöltröpfchen von größer 500  $\mu\text{m}$  auf. Nach Abtrennung der Produktphase wurde die organische Phase NMR-spektroskopisch untersucht. Ausbeute (Standardanalyse): 46 % Si-gebundene 2-Formylethyl-Gruppen, 54 % nicht umgesetzte Hydroxpropyl-Gruppen.

25

**Beispiel 2:**

121 g eines 3-Hydroxypropyl-dimethylsilyl-terminierten Polydimethylsiloxans mit einem OH-Gehalt von 1,25 %, 950 mg (5,5 mmol) 4-Hydroxy-TEMPO, 50 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung und 1135 mg (11 mmol) Natriumbromid wurden auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter starkem Rühren und gutem Kühlen rasch mit 77 g technischer Bleichlauge

35

(Gehalt ca. 1,9 M, pH 9,5 wurde durch Zugabe von 2 N Schwefelsäure eingestellt) versetzt. Nach ca. 15 min. wurden die Phasen getrennt und die das Produkt enthaltende organische Phase NMR-spektroskopisch untersucht. Ausbeute

- 5 (Standardanalyse): 95 % Si-gebundene 2-Formylethyl-Gruppen, 5 % nicht umgesetzte Hydroxypropyl-Gruppen.

### Beispiel 3:

- Die Reaktion wurde analog zu Beispiel 2 mit 100 g der in  
 10 Tabelle 1 weiter spezifizierten, seitenständig 3-Hydroxypropyl-funktionalisierten Polydimethylsiloxanen mit  
 Trimethylsilylendgruppen wiederholt, wobei die in der Tabelle  
 genannten Mengen an 4-Hydroxy-TEMPO, gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung,  
 Natriumbromid und Bleichlauge zum Einsatz kamen. Am Ende der  
 15 Reaktion wird die Reaktionsmischung mit 10%iger  $\text{HCl(aq.)}$   
 neutralisiert (pH=6-7). Nach Abtrennen der siliciumorganischen  
 Phase, Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und  
 Filtration erhält man das seitenständig Formylethyl-  
 funktionalisierte Polydimethylsiloxan mit  
 20 Trimethylsilylendgruppen als fast farbloses, klares Öl.

Tabelle 1.

Beispiel	3a	3b	3c
OH-Gehalt [%]	1,34	0,85	0,6
4-OH-Tempo [g]	0,8	0,5	0,375
$\text{NaHCO}_3$ -Lsg. [mL]	45	30	20
NaBr [g]	1,0	0,6	0,45
Reaktionszeit [min]	15	25	35
Ausbeute	98,2	96,4	95,5

### Beispiel 4:

- 25 Analog zu den Beispielen 3 wurden 100g eines linearen Polydimethylsiloxans mit - wie in Tabelle 2 weiter spezifiziert - seiten- oder endständigen Carbinolgruppen (Carbinol-Öl) zu

den entsprechenden Formyl-funktionalisierten Polydimethylsiloxanen umgesetzt.

Tabelle 2.

Carbinol-Öl	Substituent	Substitutionsart	OH-Gehalt [%]
A	Polyoxyalkylenrest -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>6</sub> -(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>14</sub> H	Seitenständig	0,7
B	Polyoxyalkylenrest -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>20</sub> -(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>20</sub> H	Seitenständig	0,48
C	3-[2-Ethyl-3-hydroxy-3-(hydroxymethyl)-propoxy]-propyl	alfa,omega-endständig	1,55
D	4-Hydroxy-2-methyl-butyl	Seitenständig	0,44
E	3-Hydroxypropyl	Monofunkt.	1,02

5

Tabelle 3 illustriert die Synthesebedingungen.

Tabelle 3.

Beispiel	4a	4b	4c	4d	4e
Carbinol-Öl	A	B	C	D	E
zusätzliches LSM	-	Toluol	-	-	Ethylacetat
4-OH-Tempo [g]	0,44	0,30	0,98	0,275	0,33
NaHCO <sub>3</sub> -Lsg. [mL]	25	15	52	15	18
NaBr [g]	0,52	0,36	1,17	0,33	0,39
Reaktionszeit [min]	30	45	12	35	10
Ausbeute	96,3	97,6	92,4	98,1	95,9

#### 10 Beispiel 5:

Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

15 Lösung 1: In 1000 g 3-Hydroxypropyl-dimethylsilyl-terminiertem Polydimethylsiloxan mit einem OH-Gehalt von 0,5 mmol pro g wurden 430 mg (2,5 mmol, 1,0 Mol %) 4-Hydroxy-TEMPO gelöst.

Lösung 2: 2 l Natriumhypochloritlösung (technische Bleichlauge) wurden mit ca. 80 ml 20 proz. Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt. Gehalt ca. 1,9 M.

5

Lösung 3: 84,9 g NaBr in 313 ml Wasser.

Mittels Dosierpumpen wurden die Lösungen 1, 2 und 3 aus Reservoirs über ein statisches Mischelement synchron in ein als  
10 Spirale gewickeltes 20 m langes Titan-Rohr (Innendurchmesser 3 mm, Außendurchmesser 4,1 mm) gepumpt. Die Pumprate betrug für die Lösung 1 400 ml/min, für die Lösung 2 130 ml/min und für die Lösung 3 0,5 l/h. Die Reaktionsmischung wurde in einem Behälter aufgefangen und ggf. mit Essigester verdünnt. Die  
15 organische Phase wurde abgetrennt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Filtration erhielt man das endständig Formylethyl-funktionalisierte Polydimethylsiloxan als fast farbloses, klares Öl. Ausbeute: 90 % Siliconöl mit Si-gebundenen 2-Formylethylgruppen  
20 (quantitative NMR-Analyse).

#### Beispiel 6:

Mit dem in Beispiel 5 verwendeten 3-Hydroxypropyl-dimethylsilyl-terminierten Polydimethylsiloxan wurden weitere  
Oxidationen im Batch-Modus durchgeführt. Verwendete Reagentien, Versuchbedingungen und Ausbeuten siehe Tabelle 4.



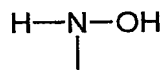
Tabelle 4.

Katalysator / Cokatalysator (Mol %)*	Oxidations- mittel (Mol%.)*	Reaktionsmedium	Reaktions- temperatur (°C)	Reaktions- dauer	Ausbeute (%)
4-Hydroxy-TEMPO (1), KBr (1)	NaOCl (120)	Ethylacetat/Wasser	20	5 min.	95
4-Hydroxy-TEMPO (2,5), KBr (1)	NaOCl (120)	ohne org. Solvens	10 bis 25	3 min.	92
4-Acetamido-TEMPO (2)	NaOBr (110)	Toluol/Wasser	10	2 min.	97
TEMPO (0,1)	N-Chlor- succinimid (1,1)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	20 min.	98
TEMPO (1)	PhI(OAc) <sub>2</sub> (110)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	2 h	80
TEMPO (1)	KHSO <sub>5</sub> (110)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	5,5 h	75
TEMPO (1), Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> (2)	Oxone (200)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	1,2 h	70
TEMPO (1)	m-Chlor-per- benzoesäure	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	35 min	75
4-Hydroxy-TEMPO (5), CuCl (10)	O <sub>2</sub>	DMF	25	3 h	90
TEMPO (10), Laccase (1000 nkat./g Siloxan)	O <sub>2</sub>	Acetonitril/0,1 M NaOAc (pH 5,0)	38	2 d	70
TEMPO (10), Laccase (1000 nkat./g Siloxan)	O <sub>2</sub>	THF/0,1 M NaOAc (pH 5,1)	39	3 d	71
TEMPO (10), Laccase (500 nkat./g Siloxan)	O <sub>2</sub>	ohne org. Solvens	40	2 d	65
TEMPO (2,5), RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2,5)	O <sub>2</sub>	ohne org. Solvens	100	5 h	90

## Patentansprüche

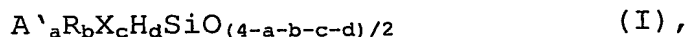
1. Verfahren zur Herstellung von Carbonylreste-aufweisenden  
 5 Organosiliciumverbindungen  
 durch Oxidation von Carbinolreste-aufweisenden  
 Organosiliciumverbindungen

mit Hilfe eines Mediators ausgewählt aus der Gruppe der  
 aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen und  
 10 aromatischen NO-, NOH- und



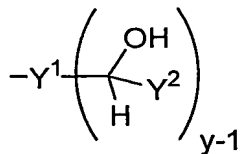
-haltigen Verbindungen  
 und eines Oxidationsmittels.

- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als  
 Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche  
 enthaltend Einheiten der Formel



eingesetzt werden,

wobei A' gleich oder verschieden sein kann und einen Rest  
 der Formel



(II)

bedeutet,

Y<sup>1</sup> einen zwei- oder mehrwertigen, linearen oder cyclischen,  
 verzweigten oder unverzweigten organischen Rest bedeutet,  
 der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N,  
 30 O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann,

Y<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen linearen oder  
 cyclischen, verzweigten oder unverzweigten, organischen

Rest bedeutet, der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann, y entsprechend der Wertigkeit von Rest  $Y^1 \geq 2$  ist, R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

X gleich oder verschieden sein kann und ein Chloratom, ein Rest der Formel  $-OR^1$  mit  $R^1$  gleich Wasserstoffatom oder Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en), der durch Ethersauerstoffatome substituiert sein kann, einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch Einheiten  $-C(O)-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $-C(O)NR^1-$ ,  $-O-C(O)O-$ ,  $-O-C(O)NR^1-$ ,  $-NR^1-C(O)-NR^1-$ ,  $-NR^1-$ ,  $-(NR^1_2)^+-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=N-$  unterbrochen und mit Hydroxy-, Mercapto-, Amin-, Ammonium-, Carbonyl-, Carboxyl- oder Oxiranylgruppen substituiert sein kann, oder die Gruppe A' bedeutet,

a 0, 1 oder 2 ist

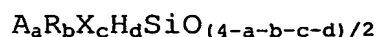
b 0, 1, 2 oder 3 ist,

c 0, 1, 2 oder 3 ist, und

d 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe  $a+b+c+d \leq 4$  ist und die Organosiliciumverbindungen der Formel (I) pro Molekül mindestens einen Rest A aufweisen.

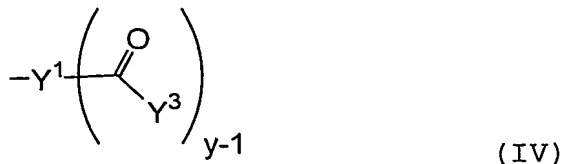
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbonylreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche enthaltend Einheiten der Formel



(III),

erhalten werden,

wobei A gleich oder verschieden sein kann und einen Rest der Formel



5

bedeutet,

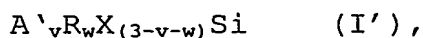
$Y^3$  ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten organischen Rest bedeutet, der gegebenenfalls substituiert und/oder durch die Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen sein kann, und

$Y^1$ , R, X, a, b, c, d und y die im Anspruch 2 dafür angegebene Bedeutung haben.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel

20



wobei  $A'$ , X und R die in Anspruch 2 dafür angegebene Bedeutung haben,

v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist

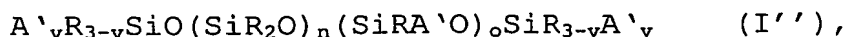
25

w 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest  $A'$  enthalten, eingesetzt werden.

30

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel



wobei A' und R die in Anspruch 2 dafür angegebene Bedeutung haben,

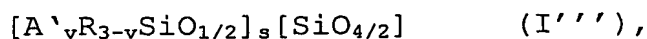
v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000 ist,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000, bevorzugt 0 bis 500, ist,

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A' enthalten, eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel



wobei A' und R die in Anspruch 2 dafür angegebene Bedeutung haben,

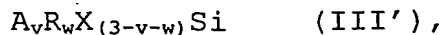
v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist,

s einen Wert von einschließlich 0,2 bis 6, bevorzugt 0,4

bis 4, annehmen kann und die Anzahl M-Einheiten  $[A'_v R_{3-v} SiO_{1/2}]$  pro Q-Einheit  $[SiO_{4/2}]$  beschreibt,

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A' enthalten, eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel



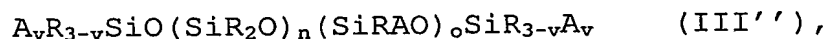
wobei A, X und R die in Anspruch 3 dafür angegebene Bedeutung haben,

v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist

w 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A enthalten, erhalten werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel



wobei A und R die in Anspruch 3 dafür angegebene Bedeutung haben,

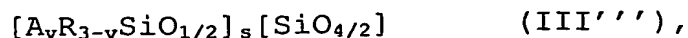
v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000 ist,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2000, bevorzugt 0 bis 500, ist,

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A enthalten, erhalten werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbinolreste-aufweisende Organosiliciumverbindungen solche der Formel



wobei A und R die in Anspruch 2 dafür angegebene Bedeutung haben,

v 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, ist,

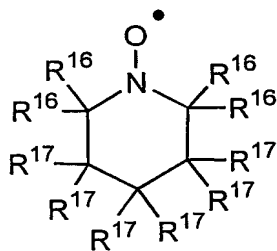
s einen Wert von einschließlich 0,2 bis 6, bevorzugt 0,4

bis 4, annehmen kann und die Anzahl M-Einheiten  $[A_v R_{3-v} SiO_{1/2}]$  pro Q-Einheit  $[SiO_{4/2}]$  beschreibt,

mit der Maßgabe, dass sie pro Molekül mindestens einen Rest A enthalten,

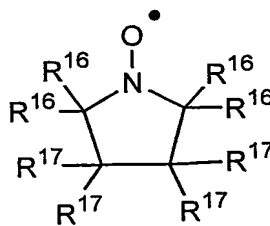
erhalten werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Mediator Nitroxyl-Radikale der Formel



(XI)

oder



(XII)

wobei

$R^{16}$  gleich oder verschieden ist und Phenyl-, Aryl- $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl- und Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-Rest bedeutet, wobei

die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^{18}$  substituiert sein können, und die Aryl- $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl- und Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest

$R^{18}$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R<sup>18</sup> ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxyrest, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylcarbonyl-Rest bedeutet,

R<sup>17</sup> gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl- und Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Rest, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet, wobei

die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenyl-reste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R<sup>12</sup> substituiert sein können,

und die Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl- und Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R<sup>12</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein können, und eine [-CR<sup>17</sup>R<sup>17</sup>-]-Gruppe durch Sauerstoff, einen ggf. mit C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylsubstituierten Iminorest, einen

(Hydroxy)iminorest, eine Carbonylfunktion oder eine ggf.

mit R<sup>12</sup> mono- oder disubstituierten Vinylidenfunktion ersetzt sein kann,

und zwei benachbarte Gruppen [-CR<sup>17</sup>R<sup>17</sup>-] durch eine Gruppe [-CR<sup>17</sup>=CR<sup>17</sup>-], [-CR<sup>17</sup>=N-] oder [-CR<sup>17</sup>=N(O)-] ersetzt sein können,

wobei R<sup>12</sup> ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylcarbonylrest bedeutet, eingesetzt werden.



11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass  
die Nitroxyl-Radikale der Formeln (XI) und (XII) über einen  
oder mehrere Reste  $R^{17}$  mit einer polymeren Struktur  
verknüpft sind.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass als Mediator solche ausgewählt aus der Gruppe von  
2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),  
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,  
4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl und  
PIPO (polymer immobilised piperidinyloxyl)  
eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch  
gekennzeichnet, dass der Mediator in Mengen von 0,01 bis  
100 Mol %, bezogen auf die Menge der in der eingesetzten  
Organosiliciumverbindung enthaltenen Carbinolgruppen,  
verwendet wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch  
gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel solche eingesetzt  
werden ausgewählt aus der Gruppe von  
Luft, Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide,  
Perborate und Persulfate, organische und anorganische  
Persäuren, Salze und Derivate der Persäuren, Chlor, Brom,  
Iod, unterhalogenige Säuren sowie deren Salze, z. B. in  
Form von Bleichlauge, halogenige Säuren sowie deren Salze,

Halogensäuren sowie deren Salze,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  und N-Chlorverbindungen,  
wobei sie gegebenenfalls jeweils in Kombination mit Enzymen eingesetzt werden können.

5

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel in Mengen von 0,1 bis 200 Mol%, bevorzugt 1 bis 150 Mol%, besonders bevorzugt 10 bis 125 Mol% bezogen auf die Menge der in den eingesetzten Organosiliciumverbindungen enthaltenen Carbinolgruppen, verwendet wird.

15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Metalloxide oder Anoden von Elektrolysezellen eingesetzt werden.

20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es kontinuierlich durchgeführt wird.

25 18. Verwendung der nach den Verfahren 1 bis 17 hergestellten Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen zur Behandlung von Oberflächen.

30 19. Verwendung der nach den Verfahren 1 bis 17 hergestellten Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen in kosmetischen Formulierungen.

20. Verwendung der nach den Verfahren 1 bis 17 hergestellten Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen als oberflächenaktive Mittel.

5

21. Verwendung der nach den Verfahren 1 bis 17 hergestellten Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen als reaktives Intermediat für chemische Synthesen.

10

22. Verwendung der nach den Verfahren 1 bis 17 hergestellten Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen als Radikalüberträger in radikalisch verlaufenden Polymerisationsprozessen.

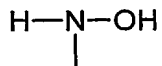
## Zusammenfassung

**Verfahren zur Herstellung von Carbonylreste-aufweisenden  
Organosiliciumverbindungen**

5

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von  
Carbonylreste-aufweisenden Organosiliciumverbindungen  
durch Oxidation von Carbinolreste-aufweisenden  
Organosiliciumverbindungen

10 mit Hilfe eines Mediators ausgewählt aus der Gruppe der  
aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen und  
aromatischen NO-, NOH- und



-haltigen Verbindungen

und eines Oxidationsmittels.

15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**